# ANNALES
# DE PHYSIQUE

TREIZIÈME SÉRIE
*des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE*

# ANNALES
# DE PHYSIQUE

PAR MM.
MAURICE DE BROGLIE, JEAN CABANNES
ET GUSTAVE RIBAUD

**TOME 2**
— 1957 —

MASSON ET C^ie^, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e^

*Publiées avec le concours du Centre national de la Recherche scientifique*

# ÉTUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES COUCHES MINCES TRANSPARENTES

Par P. BOUSQUET

## INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont déjà étudié par le calcul les propriétés optiques d'une couche mince homogène et isotrope, transparente ou absorbante. Mais, à ma connaissance, un seul, H. Schopper [3] a, jusqu'ici, traité le problème sous une forme très générale, en supposant que la couche mince pouvait être anisotrope et dichroïque. Certains de nos résultats expérimentaux relatifs aux couches minces transparentes ne peuvent s'expliquer correctement que si on admet que les couches étudiées présentent une certaine anisotropie, et le support sur lequel nous avons déposé nos couches était quelquefois lui-même cristallin. Nous avons dû par suite, pour interpréter correctement ces résultats, utiliser des formules valables dans le cas de milieux anisotropes, sous une forme encore plus générale que celle utilisée par Schopper ; en effet cet auteur suppose d'emblée que les milieux entourant la couche mince sont transparents et isotropes. Certaines de nos couches ayant été déposées sur quartz, nous n'avons pas pu faire cette simplification et nous avons tenu compte de l'anisotropie du support. Nous avons montré d'autre part [1] que les couches obtenues par vaporisation thermique diffusent un peu de lumière. On peut traduire cette perte de lumière par diffusion en introduisant dans les formules un indice d'extinction très petit en général, mais qui, dans certaines conditions, peut avoir une influence primordiale.

Nous allons donc établir les formules donnant les coefficients de réflexion et de transmission complexes à la surface de séparation de deux milieux, puis les coefficients de réflexion et de transmission complexes d'une couche mince. Nous établirons ces formules sous une forme très générale, en supposant que les divers milieux peuvent être absorbants, anisotropes et dichroïques. Ces formules très générales une

*ion périodique bimestrielle.*

fois établies, nous les expliciterons ensuite, à titre d'exemple, dans le cas d'une lame transparente, homogène et isotrope. Nous retrouverons ainsi les formules classiques qui ont toujours été utilisées jusqu'ici par les auteurs qui se sont occupés des propriétés optiques des couches transparentes.

## Calcul des coefficients de réflexion et de transmission complexes à la surface de séparation de deux milieux.

Nous appelons coefficients de réflexion et de transmission complexes $r$ et $t$ (ou encore coefficients de Fresnel généralisés), le rapport de l'amplitude réfléchie ou de l'amplitude transmise à l'amplitude incidente, lorsque ces différentes quantités sont exprimées sous la forme complexe habituelle, soit :

$$r = \rho e^{j\Delta r} \qquad \text{et} \qquad t = \tau e^{j\Delta t},$$

$\rho^2$ étant le facteur de réflexion, $\tau^2$ le facteur de transmission, $\Delta r$ et $\Delta t$ respectivement le changement de phase à la réflexion et le changement de phase à la transmission (Si $\Delta r$ et $\Delta t$ sont positifs, ils représentent des avances de phase, s'ils sont négatifs des retards).

Considérons deux milieux quelconques séparés par une surface plane. Ces milieux peuvent être absorbants, anisotropes et dichroïques. Ils sont numérotés 1 et 2 dans le sens de propagation de la lumière incidente. Nous prenons comme plan $xoy$ le plan de la surface de séparation ; l'axe $ox$ est l'intersection de ce plan avec le plan d'incidence ; l'axe $oz$ est dirigé dans le sens de la lumière incidente.

Nous considérons toujours des ondes électromagnétiques sinusoïdales, planes et polarisées rectilignement. Elles sont caractérisées par un vecteur champ électrique $\vec{E}$, un vecteur induction électrique $\vec{D}$ et un vecteur champ magnétique $\vec{H}$.

Dans le cas des couches minces que nous envisageons ici, la normale à la lame est toujours une direction privilégiée, même si la lame est optiquement biaxe [3]. Mais, dans ce dernier cas, il y a de plus une direction privilégiée dans le plan de la lame tandis que, si la lame est uniaxe, toutes les directions de ce plan sont équivalentes.

Nous considérerons que, dans tous les cas, on a fait coïncider les axes de coordonnées avec les axes de symétrie électrique du milieu. Par suite, les projections des vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{D}$ sur les trois axes sont liées par les relations :

$$\begin{cases} Dx = \varepsilon_x Ex \\ Dy = \varepsilon_y Ey \\ Dz = \varepsilon_z Ez \end{cases}$$

On a, de plus, entre les trois vecteurs $\vec{E}$, $\vec{D}$ et $\vec{H}$ les relations de Maxwell :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}\,. \qquad (1)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}\,. \qquad (2)$$

Nous poserons dès maintenant $\mu = 1$, car nous n'aurons à considérer que des corps non ferromagnétiques.

Les trois constantes diélectriques $\varepsilon_x$, $\varepsilon_y$ et $\varepsilon_z$ sont réelles dans le cas d'un milieu transparent et complexes dans le cas d'un milieu absorbant.

Le champ électrique en un point de coordonnées $(xyz)$ peut s'écrire sous forme complexe :

$$\vec{E} = \vec{\mathcal{E}}\,e^{j\omega\left[t - \frac{px + qy + rz}{v}\right]}. \qquad (3)$$

$p$, $q$, $r$ désignant les cosinus directeurs de la normale au plan d'onde et $v$ la vitesse de propagation de ce plan d'onde ou vitesse de propagation des phases. Les vecteurs $\vec{D}$ et $\vec{H}$ peuvent s'écrire sous la même forme :

$$\left.\begin{aligned} \vec{D} &= \vec{\mathcal{D}}\,e^{j\omega\left[t - \frac{px + qy + rz}{v}\right]} \\ \vec{H} &= \vec{\mathcal{H}}\,e^{j\omega\left[t - \frac{px + qy + rz}{v}\right]} \end{aligned}\right\} \qquad (3')$$

Nous poserons $\frac{p}{v} = \alpha$, $\frac{q}{v} = \beta$, $\frac{r}{v} = \gamma$. Soient $\alpha_1$, $\beta_1$, $\gamma_1$, les valeurs correspondant à l'onde incidente, $\alpha_1'$, $\beta_1'$, $\gamma_1'$ celles correspondant à l'onde réfléchie et $\alpha_2$, $\beta_2$, $\gamma_2$ celles correspondant à l'onde transmise.

Pour calculer les coefficients de réflexion et de transmission à la surface de séparation de deux milieux, il faut écrire les relations de passage sur cette surface. Ces relations devant être vérifiées, pour $z = 0$, quelles que soient les valeurs de $x$ et de $y$, les coefficients de $x$ et de $y$ dans les différentes exponentielles doivent être constants. $\beta_1$ étant nul puisqu'on a choisi le plan d'incidence comme plan $(x, z)$, on a :

$$\alpha_1 = \alpha_1' = \alpha_2 \qquad \beta_1 = \beta_1' = \beta_2 = 0.$$

La première égalité exprime les lois de Descartes ; la deuxième montre que, même dans un milieu anisotrope, la normale au plan d'onde reste dans le plan d'incidence.

Nous avons dans le premier milieu une onde incidente, dont le champ électrique s'écrit :

$$\vec{E}_{1i} = \vec{\mathcal{E}}_{1i}\,e^{j\omega[t - \alpha_1 x - \gamma_1 z]},$$

une onde réfléchie :

$$\vec{E}_{1r} = \vec{\mathcal{E}}_{1r} e^{j\omega[t - \alpha_1 x + \gamma_1 z]},$$

dans le deuxième milieu, une onde transmise :

$$\vec{E}_2 = \vec{\mathcal{E}}_2 e^{j\omega[t - \alpha_1 x - \gamma_2 z]}.$$

Les vecteurs $\vec{H}$ et $\vec{D}$ s'écrivent sous la même forme que $\vec{E}$. Les coefficie de $z$ dans l'onde incidente et l'onde réfléchie sont opposés parce que plan $(yz)$ est plan de symétrie pour le milieu (1).

Les relations de passage expriment que le champ électrique $\vec{E}$ e champ magnétique $\vec{H}$ sont continus à la traversée de la surface séparation. Pour les expliciter, il faut distinguer maintenant les de directions principales de polarisation.

Si le champ électrique est perpendiculaire au plan d'inciden on a :

$$Ex = Ez = 0 \qquad Ey = E$$

et la projection sur le plan $(xy)$ de la relation :

$$\overrightarrow{\text{rot}\, E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

se réduit à :

$$\frac{1}{c}\frac{\partial Hx}{\partial t} = \frac{\partial E}{\partial z}.$$

Il faut donc exprimer que E et $\frac{\partial E}{\partial z}$ restent continus à la traversée de surface de séparation.

Si le champ électrique est dans le plan d'incidence, on a :

$$Hx = Hz = 0 \qquad Hy = H$$

et la projection sur le plan $(x, y)$ de la relation :

$$\overrightarrow{\text{rot}\, H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

devient :

$$-\frac{\partial H}{\partial z} = \frac{\varepsilon_x}{c}\frac{\partial Ex}{\partial t}.$$

Il faut donc, dans ce cas, exprimer que H et $\frac{1}{\varepsilon_x}\frac{\partial H}{\partial z}$ restent continus.

a) *Le champ électrique est perpendiculaire au plan d'inciden* — Les équations de passage donnent les relations suivantes :

$$\begin{cases} E_{1i} + E_{1r} = E_2 \\ \gamma_1(E_{1i} - E_{1r}) = \gamma_2 E_2 \end{cases}$$

d'où les coefficients de réflexion et de transmission :

$$r_\perp = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (4) \qquad t_\perp = \frac{2\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (5)$$

b) *Le champ électrique est parallèle au plan d'incidence.* — Les équations de passage donnent alors les relations :

$$\begin{cases} H_{1i} + H_{1r} = H_2 \\ \frac{\gamma_1}{(\varepsilon x)_1}(H_{1i} - H_{1r}) = \frac{\gamma_2}{(\varepsilon x)_2} H_2 \end{cases}$$

d'où les coefficients de réflexion et de transmission RELATIFS AU VECTEUR H :

$$\frac{H_{1r}}{H_{1i}} = \frac{\frac{\gamma_1}{(\varepsilon x)_1} - \frac{\gamma_2}{(\varepsilon x)_2}}{\frac{\gamma_1}{(\varepsilon x)_1} + \frac{\gamma_2}{(\varepsilon x)_2}} \qquad \frac{H_2}{H_{1i}} = \frac{2\frac{\gamma_1}{(\varepsilon x)_1}}{\frac{\gamma_1}{(\varepsilon x)_1} + \frac{\gamma_2}{(\varepsilon x)_2}}.$$

Ce qui nous intéresse, ce sont les coefficients relatifs au champ électrique. Mais le problème est plus complexe, du fait que les vecteurs à comparer ne sont plus parallèles. On montre facilement que, par suite de la symétrie des milieux considérés par rapport aux axes de coordonnées, on a :

$$\frac{(Ex)_r}{(Ex)_i} = -\frac{H_r}{H_i} \quad \text{et} \quad \frac{(Ez)_r}{(Ez)_i} = \frac{H_r}{H_i},$$

c'est-à-dire que, pour la composante du champ électrique sur l'axe $oz$, le coefficient de réflexion est égal au coefficient de réflexion du champ magnétique, tandis que le coefficient de réflexion de la composante de $\vec{E}$ sur la surface de séparation est l'opposé du coefficient de réflexion de $\vec{H}$.

Par continuité avec le cas de l'incidence normale, nous conviendrons de prendre, comme coefficient de réflexion du champ électrique, le coefficient de réflexion de sa composante sur le plan $xoy$.

Nous écrirons donc dorénavant :

$$r_{\parallel} = \frac{(\varepsilon x)_1\gamma_2 - (\varepsilon x)_2\gamma_1}{(\varepsilon x)_1\gamma_2 + (\varepsilon x)_2\gamma_1} \quad (6)$$

Le problème est moins simple pour le coefficient de transmission, du fait qu'on a maintenant à comparer deux vecteurs qui, non seulement ne sont pas parallèles, mais même n'ont plus des directions symétriques par rapport aux axes de coordonnées, comme c'était le cas pour le coefficient de réflexion. Cette question du coefficient de transmission en

incidence oblique est d'ailleurs souvent mal précisée par les auteurs qui traitent le sujet.

On a, entre le champ magnétique et l'induction électrique, la relation (2) :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

qui, projetée sur les axes, donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma H = \frac{1}{c} Dx = \frac{\varepsilon_x}{c} Ex \\ -\alpha H = \frac{1}{c} Dz = \frac{\varepsilon_z}{c} Ez. \end{array} \right.$$

Pour le calcul du changement de phase par transmission, nous adopterons la même convention que pour le coefficient de réflexion, c'est-à-dire que nous prendrons le coefficient de transmission relatif à la composante de E sur la surface de séparation :

$$\frac{(Ex)_2}{(Ex)_{1i}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{(\varepsilon x)_1}{(\varepsilon x)_2} \cdot \frac{H_2}{H_{1i}} = \frac{2(\varepsilon x)_1\gamma_2}{(\varepsilon x)_1\gamma_2 + (\varepsilon x)_2\gamma_1} = 1 + r_{\|}.$$

Quant au calcul du facteur de transmission, il peut aussi bien se faire sur le vecteur $\vec{D}$ que sur le vecteur $\vec{E}$, ce qui simplifiera les formules. Expérimentalement, en effet, les mesures photométriques se font toujours dans un milieu isotrope, c'est-à-dire quand les vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{D}$ sont proportionnels. Rien ne permet donc de distinguer si les mesures sont relatives à $\vec{D}$ ou à $\vec{E}$. Nous avons alors :

$$D^2 = c^2(\alpha^2 + \gamma^2)H^2 = \frac{c^2}{v^2} H^2,$$

$v$ étant la vitesse de propagation du plan d'onde. D'où le facteur de transmission :

$$T = \frac{D_2^2}{D_{1i}^2} = \frac{v_1^2}{v_2^2} \cdot \frac{H_2^2}{H_{1i}^2}.$$

Nous venons d'obtenir les valeurs des coefficients de Fresnel à la surface de séparation des deux milieux sous une forme très générale puisque les deux milieux considérés peuvent être absorbants, anisotropes et dichroïques. Pour pouvoir utiliser ces formules dans les différents cas que nous aurons à considérer par la suite, il reste à établir la relation permettant de calculer le coefficient $\gamma_2$ relatif au deuxième milieu. On sait qu'en combinant les équations de Maxwell, on arrive facilement à la relation :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = \Delta\vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}}\ (\text{div}\ \vec{E}). \qquad (8)$$

Par suite de la forme sinusoïdale (3) des vecteurs $\vec{D}$ et $\vec{E}$, on a :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} &= -\omega^2 \vec{D} \\ \Delta\vec{E} &= -\omega^2(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2).\vec{E} \\ \text{div}\,\vec{E} &= -j\omega(\alpha Ex + \beta Ey + \gamma Ez). \end{aligned}\right.$$

Dans le cas où le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, projetons (8) sur l'axe $oy$ ; il vient :

$$\frac{1}{c^2}\varepsilon_y = \alpha^2 + \gamma^2.$$

Cette relation est vraie dans chacun des deux milieux. Appliquons-la au milieu (2) ; on a en définitive, $\alpha$ étant constant :

$$\boxed{\gamma_2^2 = \frac{(\varepsilon_y)_2}{c^2} - \alpha_1^2} \qquad (9)$$

Dans le cas où le champ électrique est dans le plan d'incidence, il faut projeter (8) sur l'axe $oz$ ; d'où on arrive à :

$$\frac{1}{c^2}\varepsilon_z = \alpha^2 - \alpha\gamma\frac{Ex}{E_z},$$

pour calculer $\frac{Ex}{Ez}$ il faut se souvenir que le vecteur $\vec{D}$ est dans le plan d'onde, donc que $\alpha\varepsilon_x Ex + \gamma\varepsilon_z Ez = 0$. On a, en définitive, pour calculer $\gamma_2$ la relation :

$$\boxed{\gamma_2^2 = \frac{(\varepsilon x)_2}{c^2} - \alpha_1^2\frac{(\varepsilon x)_2}{(\varepsilon z)_2}} \qquad (10)$$

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer les coefficients de Fresnel à la surface de séparation de deux milieux quelconques et sous n'importe quelle incidence. Nous pourrons en expliciter les valeurs au fur et à mesure de nos besoins dans les différents cas que nous aurons à étudier

*Coefficients de réflexion et de transmission complexes d'une couche mince.*

Pour l'instant nous terminerons ces généralités en donnant la formule des coefficients de réflexion et de transmission complexes d'une couche mince, située entre deux milieux indéfinis. Ce calcul a déjà été fait par de nombreux auteurs, sous une forme plus ou moins géné-

rale [2] et dernièrement par Schopper [3] dans le cas d'une lame bir
fringente et dichroïque située entre deux milieux isotropes. Remarquo
que la formule reste vraie dans le cas plus général où les deux milie
extrêmes sont eux-mêmes anisotropes ; les formules des coefficients
Fresnel écrites plus haut permettent d'envisager ce cas. La seule cond
tion est que, dans les trois milieux, les axes de symétrie électriq
coïncident avec les axes de coordonnées. Cette extension des formul
que nous réalisons ainsi par rapport au cas étudié par Schopper no
sera utile dans le cas des couches minces déposées sur support crista
lin (quartz).

Le système de coordonnées utilisé est le même que précédemmen
le plan $(xoy)$ coïncidant avec la première interface dans le sens de pr
pagation de la lumière incidente. On appelle $r_1$ et $t_1$ d'une part, $r_2$
$t_2$ d'autre part les coefficients complexes de réflexion et de transmissi
sur l'interface (1,2) et l'interface (2,3). En écrivant les conditions
passage sur les deux surfaces de séparation, on arrive facilement a
formules suivantes, valables pour les deux directions principales
polarisation :

$$r = \rho e^{j\Delta r} = \frac{r_1 + r_2 e^{-2j\omega\gamma_2 d_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-2j\omega\gamma_2 d_2}} \qquad (1$$

$$t = \tau e^{j\Delta t} = \frac{t_1 t_2 e^{-j\omega d_2(\gamma_2 - \gamma_3)}}{1 + r_1 r_2 e^{-2j\omega\gamma_2 d_2}} . \qquad (1$$

$d_2$ représente l'épaisseur de la couche.

## Formules relatives à une couche mince transparente, homogène et isotrope, sur support transparent isotrop

Les formules que nous allons rappeler dans ce chapitre sont cell
qu'ont toujours utilisées jusqu'ici les auteurs qui se sont occupés de co
ches minces transparentes.

1° Incidence normale et incidence oblique ordinaire. — C'est
cas où il n'y a réflexion totale sur aucune des interfaces. Soient $n_1$, $n$
$n_3$ les indices, réels, des trois milieux, $\theta_1$, $\theta_2$ et $\theta_3$ les angles d'inciden
correspondants. On voit facilement que les quantités $\gamma$ relatives a
trois milieux, qui interviennent dans les formules (11) et (12), pre
nent, d'après (9) et (10), les valeurs :

$$\gamma_i = + \frac{n_i}{c} \cos\theta_i \qquad (i = 1, 2,$$

aussi bien pour la vibration parallèle que pour la vibration perpen
culaire au plan d'incidence.

Remarquons d'ailleurs à cette occasion que, dans un milieu isotro

les formules (9) et (10) sont toujours équivalentes et que, par la suite, nous n'aurons donc pas à distinguer les deux directions de polarisation pour le calcul des $\gamma$.

Les coefficients de Fresnel prennent alors la forme connue :

$$r_{1\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \qquad r_{2\perp} = \frac{n_2 \cos \theta_2 - n_3 \cos \theta_3}{n_2 \cos \theta_2 + n_3 \cos \theta_3}$$

$$r_{1\parallel} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \qquad r_{2\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_3 - n_3 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_3 + n_3 \cos \theta_2}$$

et le coefficient de réflexion complexe de la couche mince s'écrit :

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2jp_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-2jp_2}} \text{ en posant } p_2 = \frac{2\pi n_2 d_2 \cos \theta_2}{\lambda}. \tag{13}$$

Le coefficient de transmission prend une forme tout à fait analogue. On calcule facilement à partir de cette formule le facteur de réflexion :

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2p_2}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2p_2} \tag{14}$$

et le changement de phase par réflexion $\Delta r$ :

$$\operatorname{tg} \Delta r = \frac{(r_1^2 - 1) r_2 \sin 2p_2}{r_1(1 + r_2^2) + r_2(1 + r_1^2) \cos 2p_2}. \tag{15}$$

Dans le cas où la lumière se propage du milieu (3) vers le milieu (1), il suffit, dans les formules ci-dessus, de remplacer $r_1$ par $-r_2$ et $r_2$ par $-r_1$.

2° Réflexion totale. — Nous conservons les mêmes notations, c'est-à-dire que les trois milieux sont toujours numérotés dans le sens de propagation du faisceau incident : ainsi dans le cas d'un prisme à réflexion totale plongé dans l'air sur la face hypoténuse duquel est déposée une couche mince, $n_1$ est l'indice du prisme et $n_3$ celui de l'air.

Trois cas peuvent se présenter :

*a*) Il n'y a réflexion totale qu'à la deuxième interface. Il se propage donc des ondes ordinaires dans la couche mince et des ondes évanescentes dans l'air. Le coefficient de Fresnel $r_1$ a la même forme que dans le cas précédent; par contre $r_2$ est différent, car $\gamma_3$ n'est plus réel. En nous reportant à (9), nous trouvons :

$$\gamma_3^2 = \frac{n_3^2}{c^2} - \alpha_1^2 = \frac{1}{c^2}(n_3^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1)$$

$$\gamma_3 = \pm \frac{j}{c}\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2}.$$

L'onde dans le troisième milieu ou onde évanescente s'écrivant :

$$E = \mathcal{E} e^{j\omega[t - \alpha x - \gamma_3 z]}$$

nous devons prendre le signe moins pour $\gamma_3$ pour que le coefficient de $z$ dans l'exponentielle soit négatif et que l'amplitude diminue quand $z$ croît. En posant :

$$\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2} = g_3$$

nous avons :

$$\gamma_3 = -\frac{jg_3}{c}$$

et par suite :

$$r_{2\perp} = \frac{n_2 \cos \theta_2 + jg_3}{n_2 \cos \theta_2 - jg_3} \qquad r_{2\parallel} = -\frac{n_3^2 \cos \theta_2 + jn_2 g_3}{n_3^2 \cos \theta_2 - jn_2 g_3}.$$

On voit immédiatement que les modules des coefficients de Fresnel sont égaux à l'unité. Les arguments $\Delta r_{2\perp}$ et $\Delta r_{2\parallel}$ (ou avances de phase à la réflexion totale) sont donnés par les relations :

$$\operatorname{tg} \frac{\Delta r_{2\perp}}{2} = \frac{g_3}{n_2 \cos \theta_2}$$

$$\operatorname{tg} \frac{\Delta r_{2\parallel}}{2} = \frac{-n_3^2 \cos \theta_2}{n_2 g_3}.$$

Le coefficient de réflexion complexe de la couche mince s'écrit exactement sous la même forme que lorsque la réflexion n'est pas totale (13). On vérifie facilement qu'ici R est égal à l'unité.

*b*) Il y a réflexion totale à la première interface, avec ondes évanescentes dans la lame et dans le troisième milieu. Le coefficient de Fresnel $r_1$ a la même forme qu'avait $r_2$ dans le cas précédent :

$$r_{1\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 + jg_2}{n_1 \cos \theta_1 - jg_2} \qquad r_{1\parallel} = -\frac{n_2^2 \cos \theta_1 + jn_1 g_2}{n_2^2 \cos \theta_1 - jn_1 g_2}$$

avec :

$$g_2 = \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2}.$$

Le coefficient $r_2$ prend la forme :

$$r_{2\perp} = \frac{g_2 - g_3}{g_2 + g_3} \qquad r_{2\parallel} = \frac{n_2^2 g_3 - n_3^2 g_2}{n_2^2 g_3 + n_3^2 g_2}.$$

Ces coefficients sont réels. La réflexion des ondes évanescentes se fait avec un changement de phase de o ou $\pi$.

$\gamma_2$ étant égal à $-\frac{j}{c} g_2$, le coefficient de réflexion de la lame mince

prend, d'après (11), la forme :

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-4\pi \frac{d_2}{\lambda} g_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-4\pi \frac{d_2}{\lambda} g_2}}. \qquad (16)$$

On vérifie facilement que son module est égal à l'unité.

*c*) Enfin, dans le troisième cas possible, on a des ondes évanescentes dans la lame et des ondes normales dans le troisième milieu. C'est le cas intéressant des filtres à réflexion totale frustrée. Les formules correspondantes s'obtiennent de façon analogue aux précédentes.

Le coefficient de Fresnel $r_1$ est le même que dans le cas précédent :

$$r_{1\perp} = \frac{n_1 \cos\theta_1 + jg_2}{n_1 \cos\theta_1 - jg_2} \qquad r_{1\parallel} = -\frac{n_2^2 \cos\theta_1 + jn_1 g_2}{n_2^2 \cos\theta_1 - jn_1 g_2}.$$

Par contre $\gamma_3$ étant réel et égal à $\frac{n_3}{c}\cos\theta_3$, $r_2$ s'écrit :

$$r_{2\perp} = -\frac{n_3 \cos\theta_3 + jg_2}{n_3 \cos\theta_3 - jg_2} \qquad r_{2\parallel} = \frac{n_2^2 \cos\theta_3 + jn_3 g_2}{n_2^2 \cos\theta_3 - jn_3 g_2}.$$

Le coefficient de réflexion de la couche mince s'écrit sous la même forme que dans le cas précédent (16), mais son module n'est plus maintenant égal à 1.

Le coefficient de transmission est ici intéressant. Il s'écrit, d'après (12) :

$$t = \frac{t_1 t_2 e^{-\frac{2\pi}{\lambda} g_2 d_2} e^{\frac{2\pi}{\lambda} jn_3 \cos\theta_3 d_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-\frac{4\pi}{\lambda} g_2 d_2}}.$$

Le facteur de réflexion R est évidemment égal à 1 — T.

*Laboratoire de Physique générale.*
*Faculté des Sciences de Marseille.*

## BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Bousquet. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1953, **237**, 516.
[2] P. Cotton et P. Rouard. — *J. Phys. Radium Fr.*, 1950, **11**, 462.
[3] H. Schopper. — *Zeits. f. Phys. Dtsch.*, 1952, **132**, 146.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE FREINAGE INTERNE ET D'AUTOIONISATION ASSOCIÉS A LA DÉSINTÉGRATION β (1)

Par Hélène LANGEVIN-JOLIOT

## SOMMAIRE



(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Pari pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences, soutenue le 21 juin 195

## INTRODUCTION

La transmutation d'un atome en un autre atome de nature chimi-
ue différente, par désintégration β de son noyau, est un phénomène
omplexe qui a donné lieu à de grandes difficultés d'interprétation.
près trente années de recherches, la découverte du neutron et
hypothèse du neutrino ont permis de lever des difficultés fondamen-
ales telles que la préexistence des électrons dans le noyau, et la
onservation de l'énergie lors de la désintégration β. Enfin, la théorie
e Fermi a permis de prévoir d'une façon satisfaisante la distribution
n énergie des rayons β émis par un radioélément.

La désintégration β ne s'effectue pas toujours vers l'état fondamen-
al du noyau résiduel, mais aussi vers des états excités. Dans ce cas,
e retour du noyau à l'état fondamental s'effectue avec émission de
hotons et d'électrons. On observe également à la suite de la conver-
on interne, les rayonnements de réarrangement (photons et élec-
ons Auger) de l'atome résiduel.

Mais d'autres photons et électrons peuvent être émis, qui ne sont
as liés à l'existence d'états excités du noyau final : ce sont les pho-
ons de « freinage interne » et les électrons et photons d' « auto-
onisation ».

Les photons de freinage interne correspondent à l'émission simul-
anée par le noyau d'un rayon β d'un neutrino et d'un photon entre
esquels se partage l'énergie de la transition (à l'énergie de recul du
oyau près). Pour rendre compte du phénomène d'autoionisation, il
aut considérer l'atome dans son ensemble au cours de la désinté-
ration β : d'une part, la différence d'énergie de liaison entre les
ystèmes d'électrons du noyau initial et du noyau final contribue
l'énergie de la désintégration ($\beta^-$) ; d'autre part, une partie de
énergie de la transition peut se reporter sur un électron du cortège,
ui se trouve alors éjecté de l'atome. L'émission de ces électrons
'autoionisation est accompagnée de celle des photons (et électrons
uger) de réarrangement du cortège.

Devant une telle complexité de sources de rayonnement on conçoit
es difficultés qui peuvent s'attacher à l'étude des phénomènes de frei-
age interne et d'autoionisation. Encore faut-il y ajouter la produc-
on de photons de freinage externe lors du ralentissement des
ayons β dans la matière.

Cependant, des théories de ces phénomènes ont pu être élaborées
ans le cadre d'un certain nombre d'approximations.

En ce qui concerne le rayonnement de freinage interne, l'in-
uence du champ coulombien a été jusqu'ici négligée. Il nous a paru

intéressant, en particulier, d'examiner dans quelle mesure ce poin de vue était justifié. C'est pourquoi nous avons choisi pour l'étude d « freinage interne », parmi le petit nombre de noyaux pour lesquel l'émission β n'est pas accompagnée de rayonnements importants d désexcitation nucléaire, les quatre émetteurs β suivants :

$^{32}$P (14,3 J) $E_{max}$ = 1 700 keV $^{35}$S (87 J) $E_{max}$ = 167 ke
$^{143}$Pr (13,6 J) $E_{max}$ = 922 keV $^{147}$Pm ( 2,5 a) $E_{max}$ = 225 ke

Il s'agit de transitions $\beta^-$ soit permises ($^{35}$S), soit interdites ave spectres β de forme permise, pour lesquelles les résultats expérimen taux peuvent être le plus facilement comparés avec la théorie. Ce noyaux peuvent être groupés deux à deux, d'une part selon leu numéro atomique ($^{32}$P — $^{35}$S, $^{143}$Pr — $^{147}$Pm), d'autre part selo l'énergie de la transition ($^{35}$S — $^{147}$Pm, $^{143}$Pr — $^{32}$P).

Nous avons été conduite au cours des expériences à étudier égale ment les photons de freinage externe produits dans des écrans d différentes natures par les rayons β des radioéléments considérés.

Dans le choix d'une méthode permettant d'isoler le phénomène d freinage interne, nous nous sommes efforcée d'éviter plusieurs diff cultés rencontrées par d'autres auteurs. Cela nous a conduite à con truire un dispositif expérimental assez important, d'un principe tota lement différent de ceux jusqu'alors utilisés.

La théorie de l'autoionisation suppose à la fois négligeables l'effe d'écran et l'effet relativiste. De plus elle postule que la vitesse de rayons β est grande devant celle des électrons atomiques. Il exis actuellement trop peu de données expérimentales trop dispersées pou que l'on puisse conclure sur la validité de ces approximations. Nou nous sommes attachée à l'étude de la probabilité d'autoionisation de $^{147}$Pm et $^{143}$Pr dans le but d'étudier pour des émetteurs $\beta^-$ c numéro atomique suffisamment élevé l'influence de l'effet d'écran de l'effet relativiste, mais surtout de mettre en évidence une influenc possible de l'énergie de la transition.

Dans l'exposé, on résumera tout d'abord les données théoriqu indispensables pour l'étude du rayonnement de freinage intern ainsi que quelques indications relatives au freinage externe. L'app reil et les techniques expérimentales seront ensuite décrits en détai puis leur utilisation pour l'étude du rayonnement de freinage intern des différents émetteurs β choisis.

Nous terminerons par l'étude du phénomène d'autoionisation q a nécessité l'emploi de la technique du compteur proportionnel.

Nous nous proposerons enfin d'examiner les interprétations théor ques qui pourraient être susceptibles d'expliquer le désaccord observ dans le cas du freinage interne, entre nos résultats expérimentau et les résultats actuels de la théorie.

# CHAPITRE PREMIER

## Généralités sur le rayonnement de freinage.

Aston (2) mit en évidence en 1927 l'existence d'une faible intensité rayonnement γ accompagnant la désintégration de RaE. En 1930, Branson (9) donnait la courbe d'absorption de ce rayonnement ns le cuivre. Ces deux auteurs attribuaient un caractère « interne », à l'atome émetteur, aux photons par eux observés. Ce fait peut jourd'hui être contesté. Leurs expériences ont cependant attiré ttention sur la possibilité de l'émission interne de photons lors une désintégration β, émission distincte des transitions γ discon- ues de désexcitation.

C'est seulement après le développement de la théorie de la radio- ivité β par Fermi qu'une telle possibilité a été justifiée théorique- ent. Entre temps, Bethe et Heitler (5) avaient élaboré la théorie « freinage externe », émission de rayonnement lors du passage rayons β dans la matière. En 1936, Stahel et Kipfer (54) distin- ent pour la première fois les parts dues respectivement aux phé- mènes de freinage interne et externe par une étude de $UX_2$ et RaE a chambre d'ionisation. Une théorie quantitative du rayonnement nterne » a pu être élaborée. Depuis, de nombreux travaux ont eu ur but la confrontation de cette théorie avec l'expérience.

**Principe et résultats de la théorie du rayonnement de freinage erne.** — Dans le cadre de la théorie de Fermi, l'émission β radia- e est possible si on tient compte non seulement de l'interaction Fermi entre les nucléons et le champ électron-neutrino, mais aussi l'interaction entre l'électron et le champ de radiation. Cela néces- e cependant le passage du système par un état intermédiaire virtuel, cune de ces deux interactions n'étant capable d'agir sur l'ensemble particules.

C'est en négligeant complètement le champ coulombien que Knipp Uhlenbeck (22), et Bloch (6) ont obtenu, par un calcul de per- bation double, la probabilité d'émission de photons de freinage erne d'énergie $k$, en fonction de l'énergie $W_0$ de la transition β. i pour les transitions permises et une interaction β du type vecteur- aire.

L'idée qu'une partie de l'énergie de la transition β puisse se retrou- sous forme de rayonnement, sans intervention du champ cou- mbien, apparaît nettement si on considère ce qui se passe au

moment de la désintégration d'un point de vue classique : deu charges opposées sont créées, l'une d'elle (le proton) restant prat quement immobile car liée au noyau, l'autre (l'électron) étant éje tée : l'accélération brusque de cette charge est alors à l'origine rayonnement. Cette analogie classique suggère de considérer l processus d'émission β et d'émission de rayonnement comme ind pendants. A partir de ce postulat, Knipp et Uhlenbeck ont obte par un calcul de perturbation simple le même résultat que par calcul basé sur la théorie de Fermi, pour les transitions permises.

La probabilité d'émission de photons d'énergie $k$ par désintégratio apparaît alors sous la forme :

$$\frac{S(k)}{P(\beta)} = \frac{1}{P(\beta)} \int_{1+k}^{W_0} P(W_e)\Phi(W_e, k)dW_e. \quad ($$

$P(W_e)$ est la probabilité de création d'un électron avec une éne gie $W_e$, donnée par Fermi :

$$P(W_e) = \frac{G^2 |M|^2}{2\pi^3} W_e P_e (W_0 - W_e)^2 \quad ($$

et $P(\beta)$ la probabilité totale d'émission β.

$\Phi(W_e, k)$ est la probabilité de radiation d'un électron d'énergie W

$$\Phi(W_e, k) = \frac{\alpha}{\pi}\frac{1}{k} \left\{ \frac{W_e^2 + W_s^2}{W_e P_e} \log_e (W_s + P_s) - 2\frac{P_s}{P_e} \right\} \quad ($$

L'ordre de grandeur de l'émission radiative, par rapport à l'ém sion β simple est de $\alpha = 1/137$. La probabilité d'émission de photo par suite du facteur $1/k$ décroît très vite avec l'énergie $k$. Elle devie apparemment infiniment grande quand $k$ tend vers 0, mais la qua tité $kS(k)$ reste infinie.

Le résultat de Knipp et Uhlenbeck ne constitue pas une démo tration de l'indépendance de l'émission β et de l'émission de photo Effectivement, Wang-Chang et Falkoff (57) ont pu l'étendre à to les types d'interactions β, dans le cas des transitions permises, m non au cas des transitions interdites. Cependant, si on considère s lement l'émission de photons de faible énergie, la mise en facteur la probabilité $P(W_e)$ redevient possible, avec la même probabilité radiation.

Ces considérations ont leur importance si on considère mainten le cas des émetteurs β réels. Aucun des résultats ci-dessus n'est al strictement valable puisque la charge du noyau n'est pas nulle. est d'autre part bien connu que le champ coulombien condui

roduire des corrections importantes dans la probabilité d'émis-n β. Si on considère l'indépendance de l'émission β et de l'émis-n de photons comme une approximation convenable, il est préfé-le de comparer les résultats expérimentaux avec la formule (1) ns laquelle $P(W_e)$ et $P_\beta$ sont corrigés de l'effet coulombien (la cor-tion coulombienne sur $\Phi(W_e, k)$ reste naturellement inconnue).

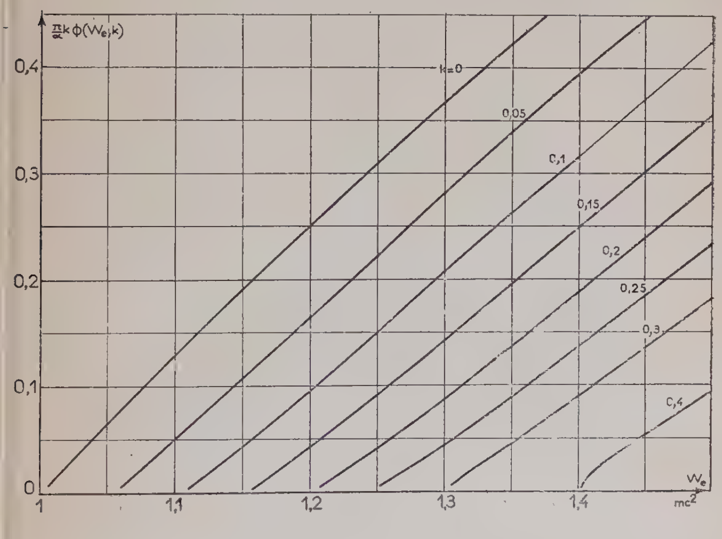



Fig. 1 *a*.

Nous avons donné à titre d'exemple, dans le tableau ci-dessous, elques valeurs de $kS(k)/P(\beta)$ pour des transitions permises ou à me permise, calculées en corrigeant $P(W)$ de l'effet coulom-n (A) ou non (B) :

| | $k$(mc²) | $kS(k)/P(\beta)$ A | $kS(k)/P(\beta)$ B | B/A |
|---|---|---|---|---|
| $^{32}$P . . . | 0 | 2,9 (— 3) | 2,96 (— 3) | 1,02 |
| | 1,2 | 7,2 (— 4) | 7,62 (— 4) | 1,06 |
| $^{35}$S . . | 0 | 2,8 (— 4) | 3,34 (— 4) | 1,19 |
| | 0,2 | 5,7 (— 6) | 8,17 (— 6) | 1,435 |
| $^{143}$Pr . . | 0 | 1,5 (— 3) | 1,78 (— 3) | 1,17 |
| | 1 | 9,8 (— 5) | 1,36 (— 4) | 1,39 |
| $^{147}$Pm. . | 0 | 3,55 (— 4) | 4,52 (— 4) | 1,275 |
| | 0,3 | 3,85 (— 6) | 6,68 (— 6) | 1,74 |

On peut constater que pour les noyaux légers et une énergie de transition élevée, il y a peu de différence entre les deux formules. Il

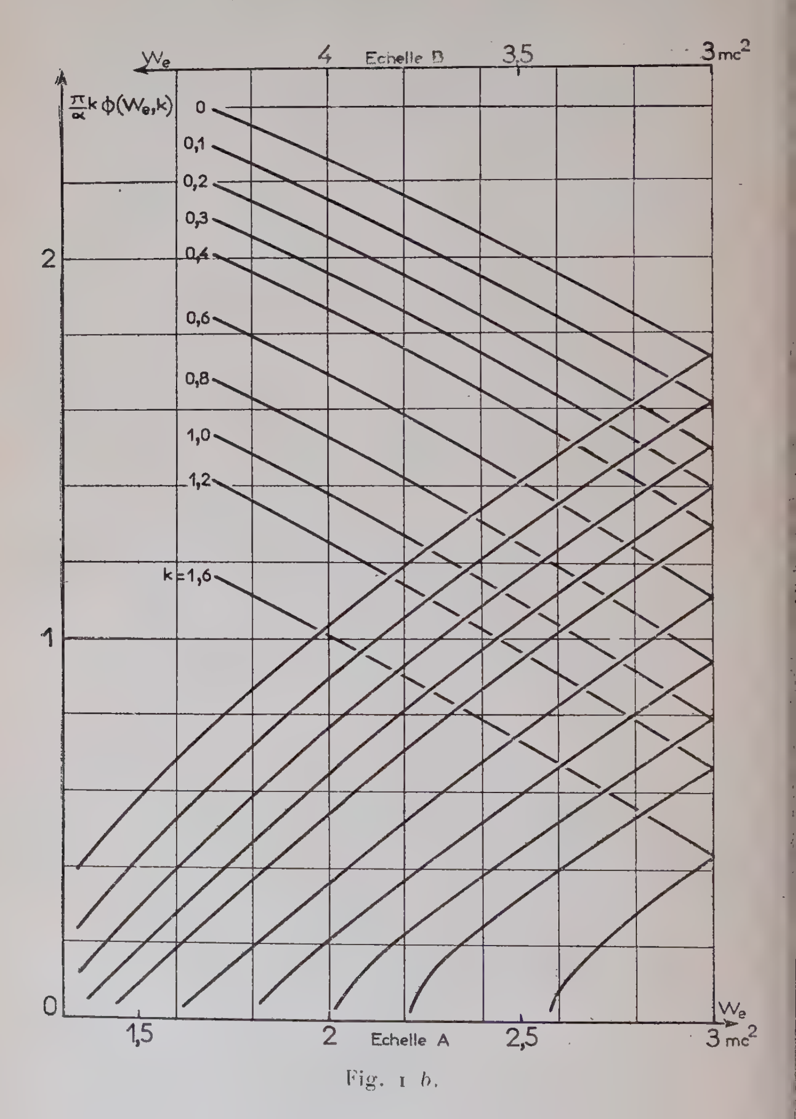



Fig. 1 *b*.

n'en est pas de même pour les énergies faibles ou les noyaux lourds. Dans la suite, nous avons utilisé la forme (A) pour nos comparaisons avec l'expérience (à quelques exceptions près c'est d'ailleurs la solu-

ion qui a été adoptée dans les autres travaux sur le rayonnement le freinage).

Nous avons rassemblé (fig. 1 *a* et fig. 1 *b*) les courbes donnant la probabilité de radiation en fonction de $W_e$ pour différentes valeurs le $k$.

**Remarques sur le calcul des spectres de freinage externe.** — Nous avons renoncé à une confrontation systématique de nos résultats relatifs au freinage externe avec la théorie élaborée par Bethe et Heitler (5) et développée par différents auteurs (19) (14) (53). En effet, le nombre de photons produit dans des écrans absorbant totalement les rayons β fait intervenir les contributions d'électrons d'énergies très différentes. De plus, il faut utiliser les résultats de la théorie du ralentissement, en fait peu contrôlés pour les rayons β.

Nous avons donc seulement comparé nos spectres expérimentaux, dans le cas de $^{32}P$ et $^{35}S$, avec les spectres théoriques calculés par Liden et Starfelt (36) et Starfelt et Svantesson (56).

Ces auteurs se sont servis, pour le calcul de la perte d'énergie par centimètre, des tables de Aron et coll. (1) et des potentiels d'ionisation indiqués par Segré (49).

Dans le cas de $^{35}S$, l'effet d'écran a été négligé pour le calcul de la probabilité d'émission de photons élémentaire ; un calcul approximatif indique que les nombres de photons ainsi calculés doivent avoir été surestimés au-dessous de 15 keV environ pour un écran de carbone, et de 30 keV pour un écran d'aluminium.

**Étude expérimentale des spectres de freinage interne.** — Dans les expériences antérieures à 1953 (2) (9) (52) (54) (55) (60), les détecteurs utilisés, chambre d'ionisation ou compteur de Geiger, ne sont pas sélectifs en énergie ; l'analyse des rayonnements se fait finalement par absorption ; les preuves du caractère continu du rayonnement observé sont indirectes et peu démonstratives. D'autre part, les détecteurs sont peu sensibles surtout dans la région de basse énergie, où le rayonnement de freinage est le plus important. Les résultats des différents expérimentateurs, portant sur des intensités globales mesurées dans des dispositifs différents, ne sont pas facilement comparables ni entre eux, ni avec la théorie.

Madansky (37) et Bolgiano (8) d'une part, et Novey (43) d'autre part, sont les premiers à utiliser un détecteur sélectif en énergie pour l'étude des photons de freinage : un compteur à scintillations avec cristal d'iodure de sodium activé. Le compteur a de plus l'avantage d'avoir une efficacité de quasi 100 p. 100 pour les photons peu énergiques. Le dispositif expérimental, de principe identique dans les deux cas et sur lequel nous reviendrons, permet d'éliminer en grande partie les perturbations apportées par la production de rayonnements de freinage externe dans les écrans absorbant les β. Ces expériences

mettent d'une façon directe en évidence le spectre de freinage intern entre 40 et 200 keV, dans le cas de différents émetteurs β énerg ques $^{32}P$, RaE, $^{91}Y$. A la précision des mesures, le nombre de photo observés en fonction de l'énergie est en accord avec la théorie Knipp et Uhlenbeck.

Après Madansky et Novey, un certain nombre d'expériment teurs (7) (18) (39) (40) se sont attachés, en utilisant toujours l compteurs à scintillations, à améliorer la précision des mesures et étendre le domaine de confrontation avec la théorie dans deux dire tions : la partie la plus énergique des spectres de freinage et l'étu d'émetteurs β d'énergie maximum plus faible. Renard (45), p ailleurs, à l'aide d'un compteur proportionnel, a poussé l'étude ve les photons de très faible énergie (< 30 keV). D'une façon gén rale dans ces expériences, l'accord avec la théorie est satisfaisa même dans des cas où on pourrait penser *a priori* que l'approxim tion de Born ne serait plus valable (Z élevé, $W_0$ petit). Cependa en 1954, Liden et Starfelt (36) pour $^{32}P$ et surtout Starfelt et Sva tesson (56) pour $^{35}S$ trouvent un grand excès de photons, le désacco étant d'autant plus marqué que les photons détectés sont plus proch en énergie de la limite du spectre. La validité de la théorie se trou donc remise en cause.

***Méthodes d'élimination du rayonnement de freinage externe.*** — principale difficulté de l'étude des spectres de freinage interne est réduire au minimum la contribution freinage externe produit par les électro partout où ils rencontrent de la matière. l'exception de Renard, tous les expérimen teurs cités plus haut ont utilisé un disposi expérimental identique dans son princip celui de Madansky ou de Novey (fig. 2 Seule une faible fraction du rayonneme externe produit dans l'écran obturant canaliseur doit en principe être détecté le cristal (l'angle solide sous lequel un po de l'écran voit le détecteur est de l'ordre 1 p. 100).

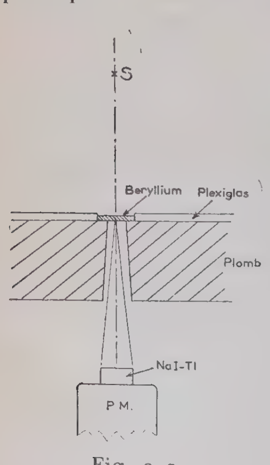


Fig. 2 *a*.

Ce dispositif a l'avantage de la simplic et permet d'utiliser un spectromètre à sc tillations dans les meilleures conditio Cependant, l'angle solide utilisable est ob gatoirement très faible ce qui nécess l'emploi de sources intenses. Il faut donc disposer de sources p parées avec une grande activité spécifique. Le dispositif est d'au part peu adapté à l'étude des photons d'énergie faible par suite

absorption dans l'écran. Enfin, il faut tenir compte de la répartition non isotrope, préférentielle vers l'avant, des photons de freinage interne énergiques produits dans l'écran.

Sizoo et coll. (52) avaient, en 1936, cherché à se passer d'écran en plaçant un champ magnétique transversal sur le trajet des rayons β ; mais avec la géométrie utilisée, le compteur était très mal protégé du rayonnement de freinage externe. Renard (45) utilise aussi un champ magnétique transversal empêchant les rayons β d'atteindre la fenêtre du compteur proportionnel, mais avec une géométrie très canalisée ; le champ est localisé à 10 cm de la source et du compteur et joue exactement le rôle de l'écran dans le premier système.

Il nous a semblé intéressant, pour reprendre l'étude du rayonnement de freinage interne de différents émetteurs, de nous placer dans un dispositif expérimental différant de tous les précédents. Nous l'avons schématisé figure 2 *b*. La source est placée au centre d'une enceinte cylindrique dans laquelle on fait le vide. Les photons sont détectés dans une direction perpendiculaire à l'axe par un compteur à scintillations. On évite la production de freinage externe au voisinage du détecteur, par un champ magnétique axial rejetant les électrons vers les extrémités du cylindre.

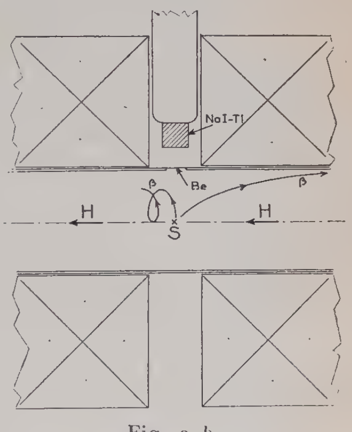


Fig. 2 *b*.

Si on dispose d'un champ élevé, l'angle solide utilisable peut être relativement grand (dans notre cas $6{,}5 . 10^{-3} \times 4\pi$). Avec des fenêtres de béryllium, l'enceinte étant vide, la transmission des photons est bonne jusqu'à des énergies très faibles. Enfin, la distribution vers l'avant du rayonnement externe énergique ne présente pas d'inconvénient.

On a donc ainsi éliminé les principaux défauts de la première méthode.

## CHAPITRE II

### Appareillage et techniques expérimentales.

La méthode expérimentale esquissée au chapitre précédent nécessite un appareillage que nous avons dû construire spécialement ; il comprend principalement :

— deux bobines pour le champ magnétique ;
— une chambre à vide munie d'un sas permettant l'introduction rapide de sources montées sur un porte-source très large ;
— une tête de compteur à scintillations adaptée à la géométrie de l'appareil, et susceptible de fonctionner correctement en présence d'un champ magnétique transversal.

Cet ensemble doit naturellement être complété par un système électronique d'amplification et d'analyse d'impulsions, dont nous donnerons seulement les caractéristiques principales.

Il est évidemment avantageux de disposer du plus grand angle solide possible pour le détecteur : ceci conduit à préférer une chambre à vide de faible diamètre, associée à un bobinage produisant un champ magnétique très élevé. Deux difficultés réduisent les possibilités dans ce sens : la réalisation des bobines d'une part, la diffusion des photons par les parois de l'appareil d'autre part. Un intermédiaire convenable a été choisi, en adoptant une chambre de 10 cm de diamètre (9,6 cm de diamètre intérieur). Le champ minimum pour que les électrons d'énergie maximum (1,70 MeV) émis par une source de $^{32}P$ ponctuelle et placée sur l'axe, n'atteignent pas les parois est cependant de 3 000 Oe. Un champ de cette valeur, suffisamment étendu pour permettre l'élimination efficace du rayonnement de freinage externe, a imposé déjà un bobinage important. Pour des raisons pratiques, nous avons donc renoncé à l'étude d'émetteurs $\beta$ plus énergiques que $^{32}P$.

**Les bobines de champ.** — Pour permettre la mise en place d'une entrée de source et du détecteur, nous avons réalisé deux bobines indépendantes et susceptibles de se déplacer l'une par rapport à l'autre.

Chaque bobine (voir planche A) comprend quatre alvéoles séparées par des flasques de cuivre. Nous avons utilisé pour l'enroulement, du ruban de cuivre de largeur légèrement inférieure à celle des alvéoles enveloppé dans une bande de verre tissé. Pour assurer à la fois un bon isolement électrique et une bonne évacuation de la chaleur, l'enroulement a été noyé au fur et à mesure, dans une masse de vernis sans solvant (U.D.D. n° 12-01) susceptible de polymériser à froid sans retrait.

Les flasques de cuivre intérieures comportent deux rainures dans lesquelles sont soudés des tuyaux de cuivre aplatis, pour la circulation de l'eau de refroidissement.

Les huit galettes des deux bobines sont alimentées en série par un groupe convertisseur.

Les caractéristiques principales du bobinage sont les suivantes : masse de l'enroulement (pour les deux bobines) : 166 kg ; largeur du ruban : 33,2 mm ; épaisseur : 0,66 mm ; résistance totale de l'en-

-oulement : 0,69 Ω à 20° ; rayons minimum et maximum des spires : 55 mm et 170 mm.

Nous avons dissipé dans les bobines la puissance maximum fournie

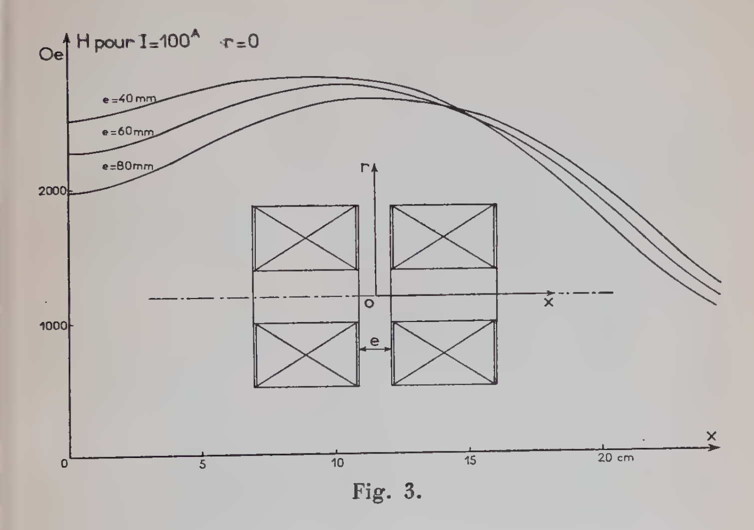



Fig. 3.

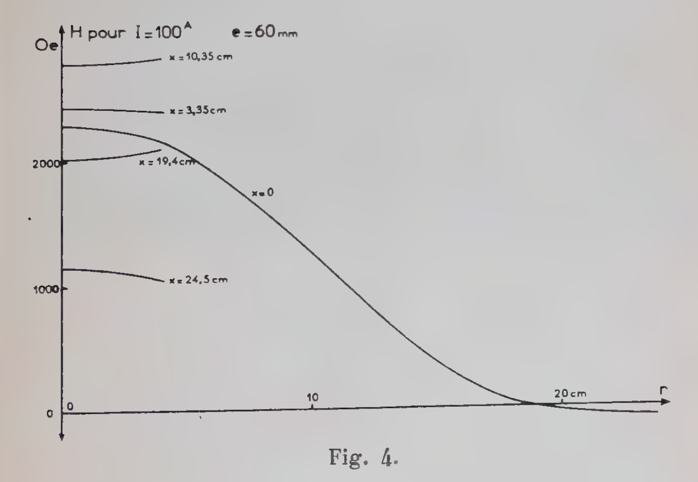



Fig. 4.

par le groupe convertisseur (soit 13 kW), dans de bonnes conditions. La densité de courant est alors voisine de 6 A/mm$^2$.

Nous avons mesuré, pour différents écartements *e* des bobines, la composante axiale du champ magnétique, d'une part sur l'axe (fig. 3), d'autre part en fonction de la distance *r* à l'axe (fig. 4). Nous avons

travaillé par la suite avec un écartement de 45 mm. Pour l'intensité de courant maximum (130 A), le champ sur l'axe dans le plan médian du système est alors de 3 200 Oe.

**La chambre à vide. Le sas et la vanne d'isolement.** — La chambre à vide est constituée essentiellement par un cylindre de duralumin

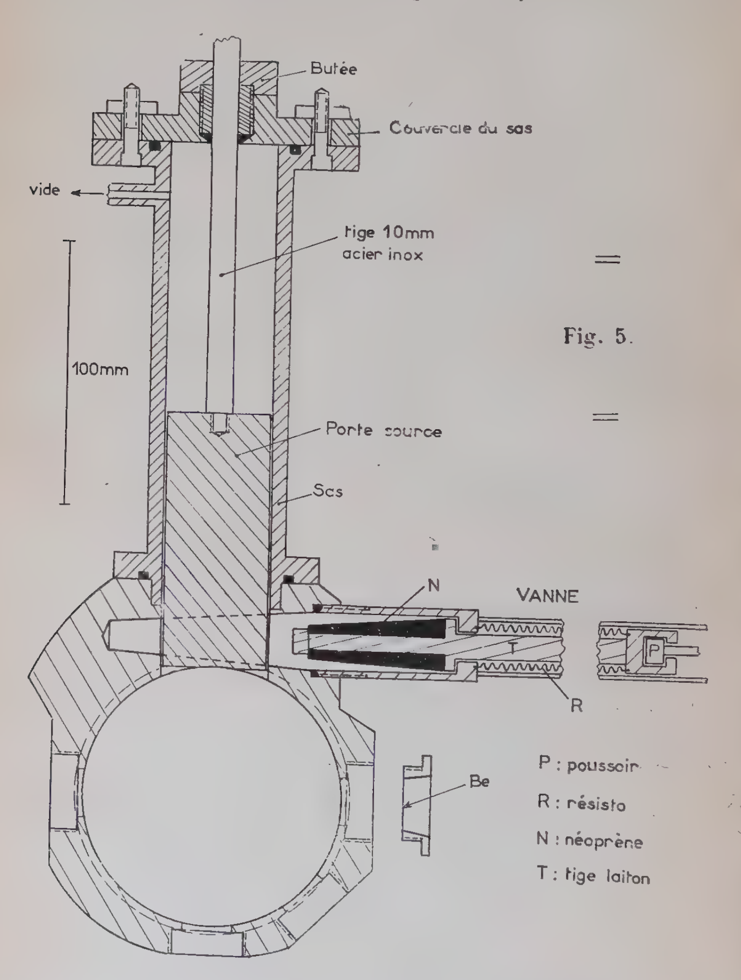
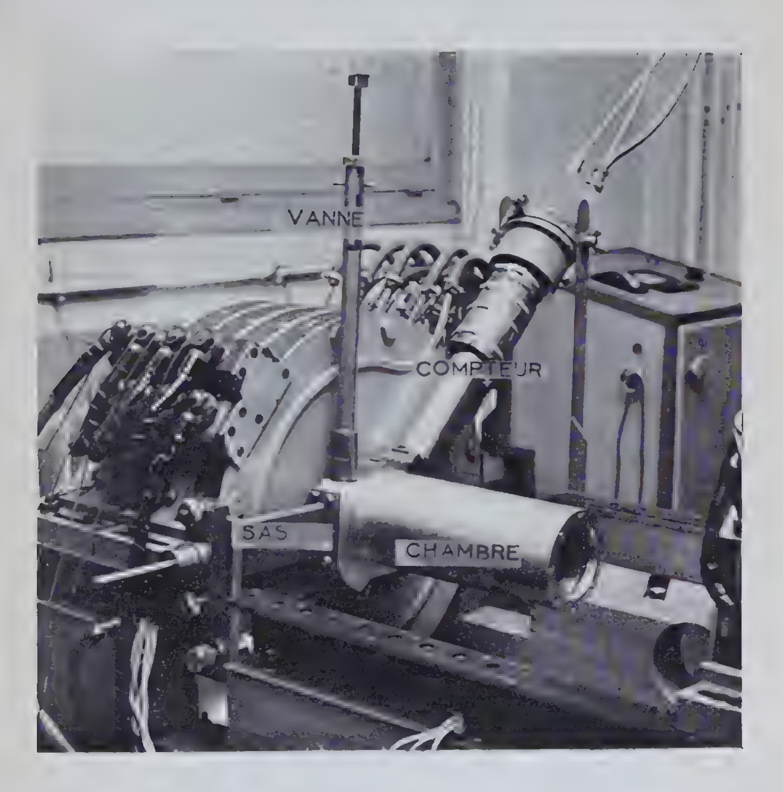



Fig. 5.

de 96 mm de diamètre intérieur et de 500 mm de longueur, en communication à une extrémité avec le système de pompage (pompe à diffusion d'huile).

La partie centrale de la chambre, vue en coupe sur la figure 5, est




A

pourvue des orifices nécessaires à l'introduction de la source, ainsi que de fenêtres pour le détecteur. Au cours de ce travail, la fenêtre utilisée était fermée par une feuille de béryllium de 17 mg/cm², fixée sur une bague d'aluminium vissée.

Le support de source (fig. 6) est constitué par un anneau d'aluminium mince, monté à l'extrémité d'un tube également en aluminium de 1/10 de millimètre de paroi. Une feuille mince (10 à 20 μg/cm²) est tendue sur l'anneau et la source, déposée au centre, se trouve ainsi éloignée de toute quantité de matière importante.

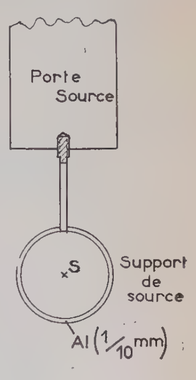


Fig. 6.

Le support de source est vissé dans la plaquette porte-source, qui n'a que 4 mm d'épaisseur. Ce porte-source est manœuvré à travers le couvercle du sas par l'intermédiaire d'une tige traversant un joint type Wilson (fig. 5).

Dans ce dispositif la source est introduite dans le plan perpendiculaire à l'axe de la chambre ; cette position est la meilleure du point de vue de la diffusion des électrons par l'anneau d'aluminium.

Cependant, les photons peu énergiques émis sont partiellement absorbés par la portion de l'anneau qui traverse l'angle solide utile. Dans certains cas, nous avons tourné le support de 45° environ. Cette opération, pour pouvoir être effectuée sans rentrée d'air, demanderait un perfectionnement du porte-source.

Le principe de la vanne d'isolement du sas est le suivant : un bouchon de néoprène dur, porté par une tige de laiton, peut s'introduire dans un cône pratiqué dans la paroi de la chambre, et obturer les fentes de passage de la source. Le déplacement du bouchon (de quelques centimètres) s'effectue sous vide par l'intermédiaire d'une membrane thermostatique de 150 mm de longueur et 14 mm de diamètre moyen. Le poussoir, schématisé sur la figure 5, peut être actionné de l'extérieur des bobines. Un système de déplacement par vis permet d'assurer sans difficulté une compression suffisante du bouchon. Le fonctionnement de cette vanne s'est révélé très satisfaisant.

**Le compteur à scintillations.** — Le cristal d'iodure de sodium activé au thallium, de 25,3 mm d'épaisseur et de 24 mm de diamètre, est monté à l'extrémité d'un conduit de lumière en plexiglas (de 140 mm de longueur) comme indiqué sur la figure 7. Le photomultiplicateur (EMI 6260) se trouve ainsi à l'extérieur des bobines, dans une région où le champ magnétique, inversé, est seulement de 120 Oe au maximum. Un blindage réduit encore ce champ, d'un facteur de l'ordre de 100 (ce blindage de section ellipsoïdale a été réalisé par empile-

ment de tôles de trafoperm $N_2$, alliage fer-silicium). Dans ces conditions, le fonctionnement du photomultiplicateur s'est montré satisfaisant.

Le compteur est fixé au bâti portant les bobines de champ (voir planche). Le centrage par rapport à la fenêtre de la chambre à vide est assuré par une pièce intermédiaire, faisant en même temps office de canaliseur (fig. 8). Une partie de cette pièce est en plomb (garni de cadmium pour absorber les photons X du plomb) et s'emboîte sur la chambre. La partie supérieure, en laiton, porte un décrochement dans lequel s'encastre le couvercle C de l'enceinte du compteur. Ce couvercle, lui-même centré par rapport au cristal, est fermé par une feuille de béryllium de 17 mg/cm².

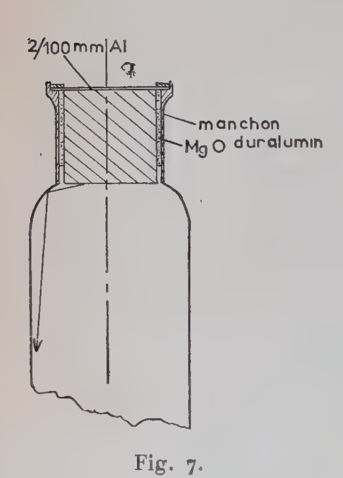



Fig. 7.

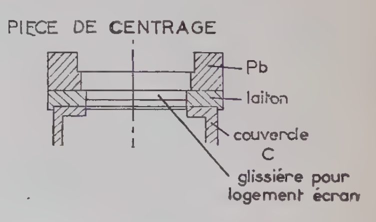



Fig. 8.

***Résultats obtenus.*** — Nous avons représenté à titre d'exemple le spectre d'impulsions obtenu pour le rayonnement de 661 keV de $^{137}$Cs (fig. 9), la source étant placée au centre de la chambre. Ce spectre se distingue de celui qu'on obtient dans les mêmes conditions géométriques, mais à l'extérieur de l'appareil, par l'importance de l'effet parasite de diffusion des photons par les parois de la chambre et les bobines. Cet effet augmente, en valeur relative, avec l'énergie des photons incidents. Il est toujours particulièrement important au voisinage de l'énergie minimum des photons diffusés (rétrodiffusion).

Le pouvoir de résolution obtenu pour la raie photoélectrique de $^{137}$Cs est seulement de 16 p. 100 et de 45 p. 100 pour la raie de 47 keV de RaD. Nous n'avons pas cherché à l'améliorer, ayant en vue l'étude de spectres continus.

***Rendement du compteur.*** — Dans les conditions géométriques réalisées dans l'appareil, l'angle solide utile est défini par le cristal seul. Le rendement total effectif du cristal (fig. 10) a été calculé par intégration graphique, et compte tenu de la transmission par les fenê-

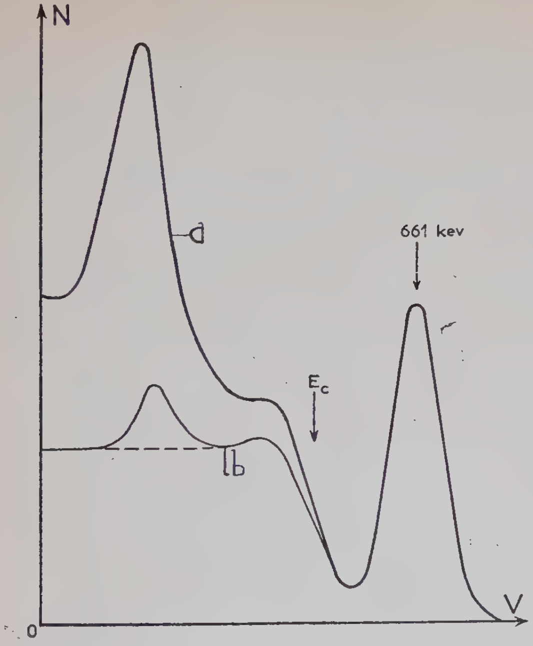



Fig. 9. — *a*. Spectre d'impulsions à l'intérieur de l'appareil. *b*. A l'extérieur.

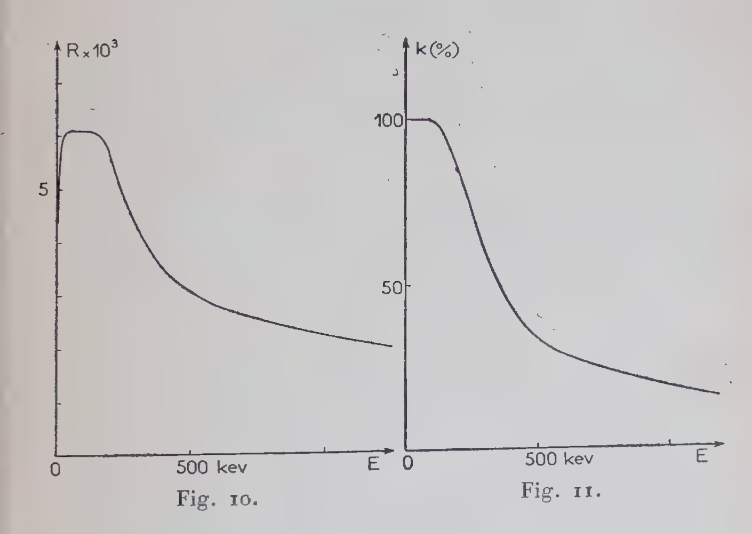



Fig. 10. Fig. 11.

tres de béryllium (34 mg/cm²) et d'aluminium (5,5 mg/cm²). Les coefficients d'absorption ont été déduits des tables de Davisson et

Evans (12) (l'utilisation des valeurs de White (59) n'apporte aux résultats que des modifications secondaires).

Le rendement a été contrôlé à l'aide de sources étalonnées de $^{198}$Au et $^{60}$Co d'une part, et de $^{99m}$Tc (18 keV) et $^{115m}$In (22,5 keV) d'autre part. Nous avons de plus comparé les intensités X et $\gamma$ d'une source de $^{137}$Cs : le coefficient de conversion $\alpha_k$ du rayonnement $\gamma$ est très bien connu. A la précision des mesures, les rendements obtenus sont en accord avec les valeurs calculées, ou quelque peu inférieurs (10 p. 100).

Le rapport $k$ (fig. 11) du rendement photoélectrique au rendement total a été déterminé expérimentalement avec différents étalons ; cette étude a été effectuée à l'extérieur des bobines, dans le but d'éliminer au maximum les effets de diffusion parasites ; la source était placée à la même distance du cristal que dans l'appareil (72,5 mm).

Le facteur d'échappement des photons K de l'iode du cristal a été calculé pour un faisceau incident perpendiculaire à la face avant, assimilée à un plan infini. Le résultat obtenu a été corrigé approximativement pour tenir compte de l'échappement par les autres surfaces du cristal. On a tenu compte également des coefficients d'absorption différents des raies X des séries $K_\alpha$ et $K_\beta$.

**Appareillage électronique.** — Il s'agit d'un appareillage classique de spectrométrie $\gamma$ à scintillations. Toutefois, nous avons utilisé simultanément pour l'analyse des impulsions un sélecteur à une bande variable et un sélecteur à 50 canaux (Mesco 50 E 16). Par suite du petit nombre d'impulsions par minute obtenu dans la plupart des cas, nous avons utilisé principalement le sélecteur à 50 canaux, le sélecteur à une bande permettant d'obtenir quelques points du spectre à titre de contrôle.

Le sélecteur à 50 canaux analyse les impulsions sur 100 V au-dessus d'un seuil réglable ; tous les canaux ont, par principe, la même largeur (2 V) ; le temps mort est de $2,4 \cdot 10^{-3}$ s. La stabilité et la linéarité du spectromètre à scintillations ont été étudiées et trouvées satisfaisantes.

## CHAPITRE III

### Rayonnement de freinage interne et externe de $^{35}$S et $^{147}$Pm.

F. Bœhm et C. S. Wu (7) ont les premiers étudié les photons de freinage interne de $^{35}$S (entre 30 et 80 keV) et de $^{147}$Pm (entre 40 et 100 keV) et leurs résultats sont en accord avec la théorie de Knipp et Uhlenbeck.

N. Starfelt et N. L. Svantesson (56), au contraire, en travaillant dans une enceinte à pression réduite, ont trouvé dans le cas de $^{35}S$ un grand excès de photons par rapport à la théorie (12 p. 100 à 15 keV jusqu'à 190 p. 100 à 127,8 keV).

Nous avons repris l'étude du rayonnement de freinage interne de $^{35}S$ (28) et $^{147}Pm$ (29) avec l'appareillage décrit au chapitre précédent. Dans ce travail, une grande attention a été portée à la préparation des sources et à la mesure de leurs intensités absolues.

**Préparation des sources.** — Deux sortes de considérations nous ont guidée :

1) Nous avons à étudier un phénomème rare par rapport à la désintégration β ordinaire. La présence d'impuretés radioactives, même en proportion très faible, peut perturber ou même rendre impossible toute étude.

2) L'étude du rayonnement de freinage interne peut être faussée par la production de photons de freinage externe dans la source elle-même, si celle-ci n'est pas suffisamment mince.

Pour la préparation chimique, nous avons veillé à réduire le plus possible la quantité de matière inactive, ce qui n'est pas toujours le cas pour les préparations commerciales dites « sans entraîneur ». Pour le dépôt du radioélément étudié sur le support, nous avons employé des méthodes généralement utilisées pour l'étude d'électrons de faible énergie.

***Préparation de*** $^{35}S$. — 20 mc environ de $^{35}S$ sans entraîneur ont été préparés par M. Chemla à partir de chlorure de potassium très pur irradié dans la pile $P_2$ à Saclay : $^{35}S$ était entraîné par un courant d'hydrogène.

Une fraction de la solution, évaporée sur une feuille d'aluminium absorbant les rayons β, a été étudiée devant un spectromètre à scintillations de 9 p. 100 de pouvoir de résolution à 661 keV. Nous avons constaté l'absence de rayonnements d'énergie discrète, le spectre observé ayant une limite d'énergie voisine de 167 keV ($E_{max}$). Avec une source de fabrication courante fournie par le C. E. A. [1], nous avions observé des impulsions plus énergiques, dues à une faible quantité de $^{32}P$ ($E_{max}$ = 1,7 MeV).

***Préparation de*** $^{147}Pm$. — Les deux préparations de $^{147}Pm$ reçues de Harwell se sont révélées contenir, à l'analyse du rayonnement γ, des impuretés gênantes, principalement $^{155}Eu$ ainsi que $^{144}Ce$ et $^{152-154}Eu$. M. Lederer a réalisé la séparation de ces éléments par chromatogra-

(1) Commissariat à l'Énergie atomique (France).

phie sur papier (33). Cependant, après trois séparations successives éliminant toute trace de Eu et Ce, il subsiste, superposé au spectre de freinage de $^{147}$Pm, une raie correspondant à un rayonnement de 121 keV, dont l'intensité est de $3.10^{-5}$ par désintégration de $^{147}$Pm (30).

Ce rayonnement subsiste après une électrophorèse sur papier (30) (34) susceptible d'éliminer le néodyme et le samarium éventuellement présents. Il doit donc s'agir d'un rayonnement émis par un isotope de Pm de période longue (30) et nous avons dû tenir compte de sa présence.

La même source a été étudiée devant un compteur proportionnel ; aucun autre rayonnement que les rayonnements de réarrangement consécutifs à l'autoionisation, n'a été décelé.

$^{147}$Pm a été finalement extrait d'une solution aqueuse par la benzoilacétone en solution chloroformique, afin d'éliminer certaines impuretés inactives.

***Dépôt des sources.*** — Nous avons utilisé comme support des feuilles de Lc 600 de 10 $\mu g/cm^2$. Toutes les sources de $^{35}$S et deux sources de $^{147}$Pm ont été préparées par évaporation thermique sous vide ($^{147}$Pm est obtenu par évaporation à partir du benzoilacétonate de prometheum).

Deux autres sources de $^{147}$Pm ont été déposées par goutte. Dans ce dernier cas, nous avons évaporé au préalable sur la feuille un peu d'insuline très diluée (24) en vue de rendre le dépôt de source plus uniforme. Le diamètre des sources était de 6 mm.

**Mesure de l'intensité des sources.** — $^{35}$S et $^{147}$Pm émettent une grande proportion d'électrons de faible énergie, pour lesquels de petites variations d'épaisseur de source ou de distance au détecteur risquent d'entraîner des erreurs importantes. Nous avons déterminé les intensités relatives des sources de $^{35}$S d'une part et de $^{147}$Pm d'autre part, par deux méthodes permettant d'écarter cette difficulté.

1) Comparaison devant un compteur à scintillations du nombre de photons émis par les sources placées en sandwich entre deux écrans absorbant les rayons $\beta$ ; les variations possibles de la production de freinage externe dans la matière des sources, sont estompées par le rayonnement externe produit dans les écrans.

2) Comparaison des spectres mesurés à l'aide du spectromètre Slätis-Siegbahn du laboratoire. Ces mesures sont utilisées également pour la détermination des intensités en valeur absolue.

Nous avons utilisé un diaphragme auxiliaire limitant le faisceau du spectromètre à un secteur de $2\pi/30$, de façon à rendre possible la mesure de sources intenses. Nous avons comparé seulement des sour-

ces de même diamètre (6 mm) et soigneusement centrées. On observe, par exemple, une diminution de 20 p. 100 du nombre de coups comptés par le détecteur, entre une source de $^{32}P$ de 4 mm de diamètre, et une source d'intensité égale de 7 mm de diamètre.

La fenêtre du compteur, latérale, était fermée par une feuille de Formvar de 120 μg/cm², dont la transmission (80 p. 100 à 20 keV) a été évaluée d'après les courbes de Saxon (47). Dans ces conditions, les intensités relatives ont été déterminées par comparaison des différents spectres expérimentaux d'une part, et des spectres reconstruits à partir des « droites de Fermi » d'autre part. Les deux méthodes ont donné des résultats équivalents et identiques à 5 p. 100 près à ceux obtenus par la mesure des photons.

***Intensité absolue des sources.*** — Dans le cas d'émetteurs β « purs » d'énergie aussi faible que $^{35}S$ et $^{147}Pm$, la seule méthode sûre d'étalonnage absolu est, à notre avis, celle du compteur 4π.

Les sources à mesurer étant de l'ordre de mille fois trop intense, il fallait recourir à des sources intermédiaires. Pour éviter de les multiplier, nous avons utilisé la méthode suivante : comparaison dans le spectromètre β de la source initiale et d'une source intermédiaire (de même diamètre), de période courte et donnant un spectre simple d'électrons de conversion ; puis mesure au compteur 4π de la source intermédiaire, après décroissance suffisante.

L'intérêt principal d'un émetteur d'électrons de conversion par rapport à un émetteur β quelconque de période équivalente, apparaît immédiatement si on compare la surface d'un spectre et celle d'une

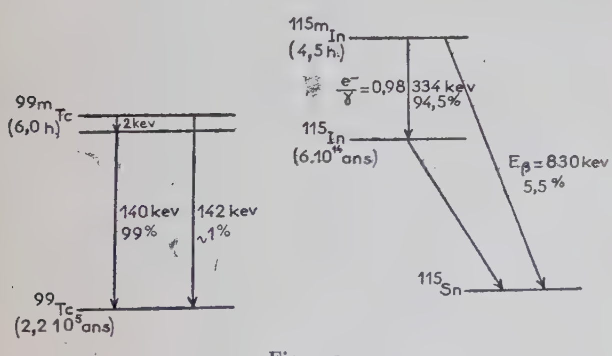



Fig. 12.

raie de conversion, pour un taux de comptage moyen du compteur identique. Nous avons représenté figure 12 les schémas de désintégration de $^{99m}Tc$ (6,02 h) (20) et de $^{115m}In$ (4,5 h) (25) isomères se

prêtant bien à cette méthode. Dans le cas qui nous occupe, nous avons travaillé seulement avec $^{99m}$Tc.

Nous avons contrôlé, à l'aide d'une chambre d'ionisation, la période d'un échantillon de $^{99m}$Tc, pendant toute la décroissance de la source servant d'intermédiaire, entre la mesure au spectromètre et la mesure en $4\pi$. Nous avons utilisé le compteur $4\pi$ de G. Charpak et F. Suzor (10). Les deux compteurs $2\pi$ montés en parallèle et fonctionnant en Geiger, sont reliés à un préamplificateur à temps mort ajustable, destiné à éliminer les coups multiples.

La source de $^{99m}$Tc était montée entre deux feuilles d'aluminium de 0,8 mg/cm$^2$ destinées d'une part à rendre conductrice la surface de séparation des compteurs et d'autre part à absorber les électrons et les photons correspondant à la transition de 2 keV (voir schéma figure 12). Le nombre de photons de 140-2 keV détectés est négligeable. Les électrons Auger, en coïncidence avec les électrons de conversion, ne sont pas gênants. Dans ces conditions, on mesure le nombre total d'électrons de conversion précédemment analysés au spectromètre.

Nous avons finalement obtenu pour les intensités des sources ramenées au début du travail (en nombre de désintégrations par minute) :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $^{35}$S | $S_1 = 3{,}15.10^7$ | $S_2 = 3{,}35.10^7$ | $S_3 = 2{,}15.10^8$ | $S_4 = 2{,}3.10^8$ |
| $^{147}$Pm | $S_1 = 1{,}09.10^7$ | $S_2 = 1{,}55.10^7$ | $S_3 = 3.10^7$ | $S_4 = 1{,}5.10^8$ |

**Étude des spectres de freinage interne et externe.** — Les différentes sources, montées sur le support décrit au chapitre précédent sont successivement introduites au centre de la chambre à vide ; les photons de freinage interne sont alors analysés à l'aide du spectromètre à scintillations. Nous avons appliqué un champ magnétique de 1 800 Oe au centre, très largement suffisant pour empêcher les électrons de $^{35}$S et $^{147}$Pm d'atteindre la paroi de la chambre à proximité du compteur.

Ces sources sont ensuite placées, pour l'étude du freinage externe, entre deux écrans (carbone ou aluminium) absorbant totalement les rayons $\beta$, et étudiées dans le même dispositif. Nous avons utilisé du carbone très pur, provenant du C. E. A. (ralentisseur ou réflecteur pour réacteur nucléaire). En effet, la présence d'impuretés de numéro atomique supérieur à celui du carbone, peut entraîner des erreurs notables par une production de freinage externe beaucoup plus élevée.

Le bruit de fond du photomultiplicateur commence à être notable par rapport au mouvement propre pour des impulsions correspondant à 15 keV. Il reste très stable jusqu'à un niveau de sortie correspondant à 8 keV. Les mesures au-dessous de 15 keV ont servi seulement pour le calcul des corrections.

Le détecteur est protégé des rayonnements extérieurs par les bobines de champ et dans l'intervalle libre entre celles-ci par deux couvercles de plomb garnis de cuivre destiné à absorber les rayonnements caractéristiques excités dans le plomb. Dans ces conditions, le mouvement propre au-dessus de 15 keV est de 225 coups/min au total.

Dans les conditions de cette étude, la largeur d'analyse du sélecteur à une bande était de 3,5 keV, et celle du sélecteur à 50 canaux de 1,74 keV ou 5,6 keV suivant les cas. Après correction pour les

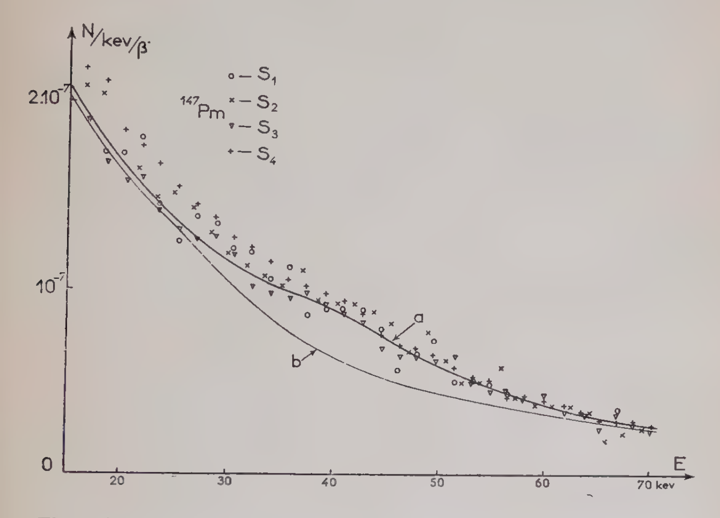



Fig. 13. — *a*. Nombres bruts d'impulsions par keV et par β.
*b*. Spectre obtenu après déduction des raies d'autoionisation.

pertes du sélecteur à 50 canaux, nous avons calculé le nombre d'impulsions par keV et par désintégration pour l'énergie correspondant aux différents canaux. Nous avons représenté, à titre d'exemple, les spectres bruts d'impulsions (mouvement propre déduit) obtenus entre 10 et 70 keV pour $^{147}$Pm sans absorbant (fig. 13).

L'étude du freinage interne avec les sources les plus faibles, tant de $^{35}$S que de $^{147}$Pm, a surtout pour intérêt de contrôler l'absence de déviations systématiques entre les spectres obtenus et ceux de sources plus intenses (et plus épaisses en conséquence).

Dans un seul cas, celui de la source de $^{147}$Pm la plus intense, déposée par goutte, on peut constater au-dessous de 45 keV un excès significatif de photons attribuable à la production de freinage externe dans la source elle-même, et nous en avons tenu compte.

***Premières corrections des spectres d'impulsions.*** — Dans le cas de $^{35}S$ les spectres d'impulsions observés sont uniquement produits par le rayonnement continu $\gamma$ émis. Dans le cas de $^{147}Pm$ il se superpose à ce dernier, les raies K du samarium consécutives à l'autoionisation et un rayonnement $\gamma$ de 121 keV. Il est indispensable de déduire en premier lieu la contribution de ces différents rayonnements aux spectres d'impulsions.

Nous avons opéré, pour les raies d'autoionisation, de la façon suivante :

1) L'intensité relative des photons K et du spectre continu, pour une source en sandwich entre deux écrans de carbone, a été déterminée à l'aide d'un compteur proportionnel (cette mesure sera exposée au chapitre V à propos de l'étude du phénomène d'autoionisation).

Nous avons obtenu : $N(X) = 6{,}6N^s$,
$N(X)$ étant le nombre de photons $K_\alpha$ et $K_\beta$, et $N_s$ le nombre de photons du spectre continu par keV à 40 keV (énergie $K_\alpha$ de Sm).

2) Le rendement du détecteur, le facteur d'échappement et la transmission des écrans varient peu entre les énergies $K_\alpha$ et $K_\beta$ de Sm. Connaissant la forme de la raie X complexe, on obtient pour les nombres d'impulsions par keV à 40 keV :

$$N_i(X) = 6{,}6 \times 0{,}0455 \times N_i(S) \qquad \text{et} \qquad N_i(X) + N'_i(S) = N_i(T),$$

$N_i(T)$ étant le nombre d'impulsions à 40 keV mesuré sur le spectre brut. $N'_i(S)$ est légèrement différent de $N_i(S)$ par suite de l'effet d'échappement et de pouvoir de résolution. On prend en première approximation $N'_i(S) = N_i(S)$ pour le calcul de $N(X)$ dont la valeur permet d'atteindre la correction cherchée, en fonction de l'énergie et pour le spectre correspondant aux écrans de carbone. Dans les autres cas on fait une correction de transmission.

Pour le spectre de freinage interne la correction en valeur relative est maximum vers 50 keV (30 p. 100).

La correction pour le rayonnement de 121 keV peut être estimée directement à partir du spectre brut, mais déduite aussi du spectre correspondant à une source dans le carbone étudiée en position rapprochée avec un spectromètre à scintillations de meilleur pouvoir de résolution.

***Correction d'échappement et de pouvoir de résolution.*** — Dans le cas de $^{35}S$ et de $^{147}Pm$, on peut considérer comme négligeable la contribution du fond Compton et de la diffusion $\gamma$ par les parois de l'appareil. Dans ces conditions, seul intervient l'effet photoélectrique et un rayonnement d'énergie E produit uniquement un pic d'énergie totale E et un pic d'échappement E — K, K étant l'énergie moyenne

des photons K échappés de l'iode (30 keV). On assimile les raies à des courbes de Gauss.

Si N(E) est le spectre d'impulsions pour un facteur d'échappement $f$ nul et un pouvoir de résolution infiniment bon, et N($e$) le spectre d'impulsions expérimental, on obtient :

$$N(e)=\int_0^\infty dE[N(E)\times(1-f_E)+N(E+K)\times f_{E+K}]\frac{1,1772}{L_E}\Theta\left(\frac{|E-e|\,1,1772}{L_E}\right)$$

$L_E$ est la demi-largeur à mi-hauteur correspondant à l'énergie E et exprimée en keV ($L_E = 1,58\sqrt{E}$) ; 1,1772 est la demi-largeur de la courbe de Gauss normale Θ.

On obtient N(E) correspondant à N($e$) observé, par approximations successives.

Les coefficients de correction C = N(E)/N($e$) obtenus en définitive s'écartent relativement peu de l'unité (de 20 p. 100 au maximum) pour tous les spectres de $^{35}$S et $^{147}$Pm (fig. 14 $b$ et 15 $b$).

***Résultats.*** — Le nombre de photons émis par keV et par désintégration est simplement $s(E) = N(E)/R_{ph}(E) \times t(E)$ ; $R_{ph}(E)$ étant le rendement photoélectrique du compteur (compte tenu de l'absorption par les fenêtres) et $t$(E) la transmission des écrans, le cas échéant. N(E) est le nombre d'impulsions toutes corrections effectuées (par keV et par β).

Pour le calcul de $t$(E) on prend comme épaisseur moyenne l'épaisseur d'un des écrans, ce qui est strictement valable pour les photons de freinage interne. L'approximation est convenable pour l'absorption des photons de freinage externe lorsque celle-ci n'est pas trop élevée (à 20 keV pour les sources de $^{147}$Pm en sandwich dans l'aluminium, on a $t_{20}$ = 0,78).

Nous avons représenté (fig. 14 $a$-15 $a$) en portant en ordonnée la quantité E$s$(E), les spectres de freinage interne de $^{35}$S et $^{147}$Pm ainsi que les spectres théoriques (calculés comme indiqué au chapitre I). Les figures 16 ($a$ et $b$) représentent les spectres de freinage externe dans le carbone et l'aluminium et dans le cas de $^{35}$S les spectres théoriques.

Le calcul des valeurs expérimentales de $s$(E) a été effectué dans tous les cas sur la moyenne des points correspondant à chaque canal du sélecteur (et à quelques mesures du sélecteur à 1 bande) et obtenus avec les sources de différentes intensités.

***Remarques sur la valeur du freinage interne à 18 keV.*** — $s$(E) dépend directement du rendement du compteur et par l'intermédiaire de N(E), de l'intensité de la source. En réalité l'utilisation d'une même source de $^{99m}$Tc pour contrôler le rendement à 18 keV et pour mesurer les sources de $^{35}$S ou $^{147}$Pm permet d'éliminer les erreurs sur la valeur absolue de ces deux facteurs.

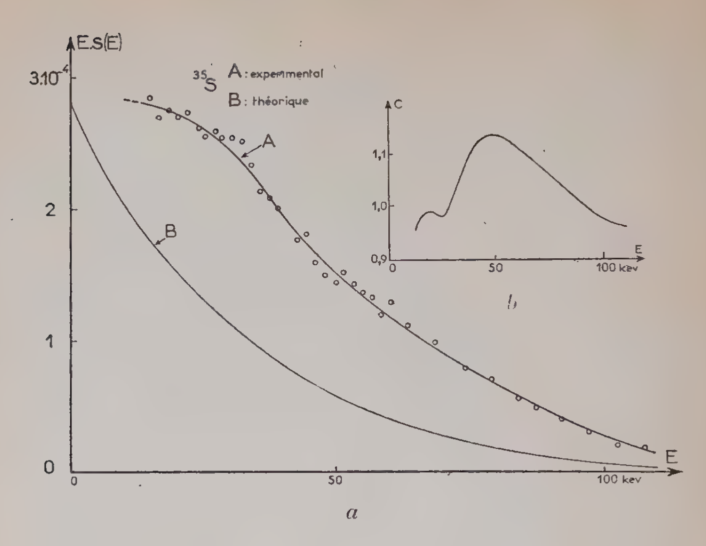



Fig. 14 *a*. — Spectre de freinage interne de $^{35}$S.

Fig. 14 *b*. — Correction d'échappement et pouvoir de résolution pour $^{35}$S (freinage interne).

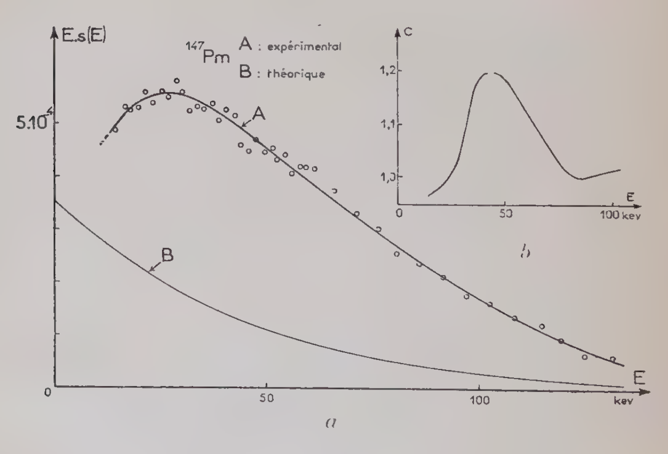



Fig. 15 *a*. — Spectre de freinage interne de $^{147}$Pm.

Fig. 15 *b*. — Correction d'échappement et pouvoir de résolution pour $^{147}$Pm (freinage interne).

Soient $N_\beta$ et $Ne^-$ le nombre de β et d'électrons de conversion K émis respectivement par la source étudiée et une source de $^{99m}$Tc,

$N_{18}$ le nombre corrigé d'impulsions par keV à 18 keV correspondant à la source et N le nombre total d'impulsions de la raie X de $^{99m}$Tc étudiée dans l'appareil. Nous avons :

$$N_{18} = s(E) \times N_\beta \times R_{ph\,18}. \qquad N_X = Ne_k^- \times \varpi_k \times R_{ph\,18}.$$

$\varpi_k$ est le rendement de fluorescence du technitium.

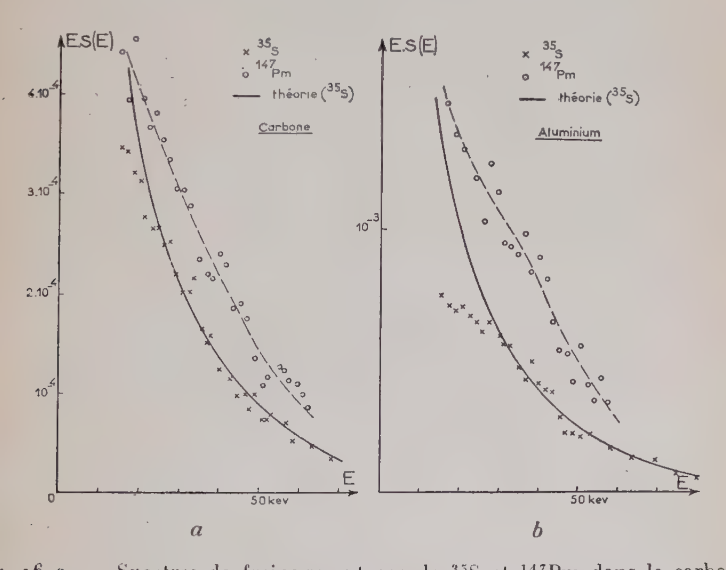



Fig. 16 *a*. — Spectres de freinage externe de $^{35}$S et $^{147}$Pm dans le carbone.

Fig. 16 *b*. — Spectres de freinage externe de $^{35}$S et $^{147}$Pm dans l'aluminium.

Les surfaces du spectre β et de la raie de conversion K étudiés au spectromètre β sont respectivement :

$$S_\beta = kN_\beta \qquad \text{et} \qquad Se_k^- = kNe_k^-.$$

On a donc :
$$s(E) = \varpi_k \frac{N_{18}}{N_X} \times \frac{Se_k^-}{S_\beta}.$$

La détermination d'un point du spectre de freinage interne en valeur absolue à 18 keV ne dépend, au rendement de fluorescence près, que des mesures relatives en photons et en électrons de la source étudiée et d'une source de $^{99m}$Tc.

Le rendement de fluorescence a été pris égal à 0,735 d'après les valeurs expérimentales de Roos (46). Une courbe semi-empirique très récente indique 0,75 (23).

***Conclusions préliminaires.*** — On peut constater d'après l'examen des figures que le nombre de *photons de freinage interne est très supérieur à ce que prévoit la théorie pour toutes les énergies étudiées, tant pour* $^{35}$S *que pour* $^{147}$Pm.

La forme des spectres est également différente de la forme théorique. Nous avons estimé l'énergie totale dissipée par désintégration sous forme de photons de freinage interne, par intégration des courbes E*s*(E) extrapolées vers o et l'énergie maximum du spectre.

Nous avons obtenu $1{,}6.10^{-2}$ keV/β pour $^{35}$S au lieu de $8{,}6.10^{-3}$/β prévu théoriquement, et $4{,}4.10^{-2}$ keV/β pour $^{147}$Pm au lieu de $1{,}47.10^{-2}$ keV/β.

*Au contraire, la forme et l'intensité des spectres de freinage externe de* $^{35}$S *dans le carbone et l'aluminium sont en bon accord avec celles prévues par la théorie.*

## CHAPITRE IV

### Rayonnement de freinage interne et externe de $^{143}$Pr et $^{32}$P.

Le rayonnement de freinage interne de $^{143}$Pr n'avait jusqu'ici jamais été étudié. Par contre, de nombreux expérimentateurs avaient traité le cas de $^{32}$P.

Nous citerons seulement pour mémoire les travaux de Sizoo et coll. (52) et de Wu (60) portant sur des intensités globales mesurées à l'aide d'un compteur Geiger ou d'une chambre d'ionisation, et les résultats de Renard (45) relatifs à des photons d'énergie très inférieure à celles que nous nous proposons d'étudier.

Le spectre de photons a été étudié pour la première fois à l'aide d'un compteur à scintillations (entre 30 et 250 keV) d'une part par Madansky et Rasetti (37) et Bolgiano, Madansky et Rasetti (8) et d'autre part par Novey (43). L'étude du spectre a été ensuite étendue par Michalowicz (39) jusqu'à 400 keV et par Goodrich et Payne (18) jusqu'à 900 keV. Remarquons que ce dernier travail porte seulement sur la forme du spectre, mais non sur la valeur absolue du nombre de photons. La forme et l'intensité des spectres obtenus par ces différents auteurs sont en accord avec les prévisions de la théorie de Knipp et Uhlenbeck. Liden et Starfelt (36), par contre, ont trouvé un notable excès de photons pour les énergies élevées (15 p. 100 de 120 à 500 keV, 45 p. 100 à 800 keV et 70 p. 100 à 1 000 keV en excès par rapport aux valeurs théoriques).

Le schéma de principe des dispositifs utilisés dans toutes ces expériences a été représenté figure 2 *a*.

**Préparation des sources.** — La présence d'une certaine quantité de matière inactive est un inconvénient qui peut être toléré plus facilement pour les émetteurs énergiques que sont $^{143}$Pr et $^{32}$P. C'est pourquoi toutes les sources ont été déposées par goutte sur des feuilles de LC 600 de 20 μg/cm². Nous avons utilisé un peu d'insuline pour régulariser le dépôt.

***Préparation de*** $^{143}$Pr. — $^{143}$Pr provenant par filiation de $^{143}$Ce (33 h) est obtenu à partir d'oxyde de cérium par réaction *n*, γ. Une faible quantité de $^{141}$Ce (32,5 J) subsistant dans la source de $^{143}$Pr sans entraîneur reçue de Harwell, a été éliminée par électrophorèse sur papier (30) (34).

Le spectre d'impulsions obtenu avec une source de $^{143}$Pr ainsi purifiée, placée en sandwich entre deux pastilles de carbone absorbant les β, ne présente aucun pic décelable entre 60 et 450 keV (le pouvoir de résolution du spectromètre était de 9 p. 100 à 661 keV).

L'étude devant le compteur proportionnel (chapitre V) n'a permis de mettre en évidence aucune autre raie que les raies K du néodyme correspondant à l'autoionisation. En particulier, il n'y a aucune indication de la présence des raies K du cérium susceptibles d'être excitées au cas où cet élément n'aurait pas été suffisamment éliminé de la source.

***Préparation de*** $^{32}$P. — $^{32}$P a été fourni par le C. E. A. sous forme d'acide phosphorique « sans entraîneur ». L'activité spécifique de la solution était de 5 mc/cm³.

Le spectre de photons étudié à l'aide du spectromètre à scintillations déjà utilisé pour $^{143}$Pr ne présente aucune anomalie jusqu'à 1 200 keV.

**Mesure de l'intensité des sources.** — La mesure de l'intensité relative des différentes sources de $^{143}$Pr ou $^{32}$P ne présente pas de difficulté particulière, les électrons étant suffisamment énergiques. Deux méthodes ont été employées conjointement et ont donné des résultats parfaitement concordants.

1) Comparaison de l'intensité β à l'aide d'une chambre d'ionisation à pression normale (38) fermée par une feuille d'aluminium de 1/10 de millimètre d'épaisseur.

2) Comparaison de l'intensité en photons à l'aide d'un spectromètre à scintillations, les sources étant en sandwich entre deux écrans absorbant les β.

***Mesures absolues.*** — Nous avons employé la méthode précédemment mise au point pour $^{35}S$ et $^{147}Pm$, mais seulement pour deux sources peu intenses de $^{143}Pr$ et $^{32}P$. Dans ces conditions et par suite de la plus grande énergie des spectres β, nous avons pu travailler sans diaphragme réducteur d'angle solide dans le spectromètre.

Des sources intermédiaires de $^{99m}Tc$ et $^{115m}In$ ont donné des résultats concordants. Il a fallu corriger la mesure de $^{115m}In$ effectuée avec le compteur 4π pour tenir compte de la présence d'impuretés ($^{115}Cd$ et $^{115m}Cd$). $^{115m}In$ est pour cette raison moins commode que $^{99m}Tc$ pour la détermination de l'intensité β des sources (de plus il faut tenir compte de l'embranchement β en compétition avec la transition isomérique (voir schéma fig. 12). Par contre, si on envisage la comparaison relative des sources en photons et en électrons dans le but de déterminer un point des spectres de freinage en valeur absolue, $^{115m}In$ est au contraire préférable. En effet, le rayonnement X est plus énergique et surtout plus intense par rapport au rayonnement γ donc plus facile à mesurer ; le facteur de fluorescence de In a été pris égal à 0,85 (23).

Dans le cas de $^{32}P$ nous avons de plus établi une série de sources d'intensités décroissantes que nous avons comparées deux à deux à l'aide de la chambre d'ionisation ou d'un compteur type « Collège de France ». La moins intense a été mesurée dans le compteur 4π. Les résultats obtenus concordent avec ceux de la méthode précédente.

Les intensités ramenées à leur valeur au début des mesures sont les suivantes (en nombre de désintégrations par minute) :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $^{143}Pr$ | $S_1 = 7{,}25 \cdot 10^6$ | $S_2 = 2{,}05 \cdot 10^7$ | $S_3 = 5{,}57 \cdot 10^7$ | |
| $^{32}P$ | $S_0 = 5{,}26 \cdot 10^6$ | $S_1 = 4{,}05 \cdot 10^7$ | $S_2 = 2{,}89 \cdot 10^8$ | $S_3 = 1{,}73 \cdot 10^9$ |

**Étude des spectres de freinage interne et externe.** — Nous avons étudié le rayonnement de freinage interne en appliquant un champ magnétique de 2 450 Oe au centre de l'appareil dans le cas de $^{143}Pr$ (31) et de 3 200 Oe dans le cas de $^{32}P$.

Nous avons étudié de plus les photons de freinage externe produits dans des écrans de carbone et d'aluminium par les β de $^{143}Pr$ et dans l'aluminium et le cuivre par les β de $^{32}P$.

Différentes largeurs de la bande d'analyse du spectromètre à scintillations ont été utilisées suivant le domaine d'énergie des photons (5,5, 18,75 et 42,6 keV pour le sélecteur à 1 canal ; 1,975, 2,965, 11,86, 40,3 keV pour le sélecteur à 50 canaux).

Nous avons représenté figure 17 A pour $^{143}Pr$ et figure 18 A pour $^{32}P$ les spectres d'impulsions de freinage interne pour les énergies inférieures à 130 keV obtenus pour des sources de différentes intensités. L'examen de ces figures ne fait apparaître aucune différence

suivant l'intensité de la source. La source de $^{143}Pr$ la plus intense ($S_3$) en particulier était cependant notablement plus épaisse que les deux autres.

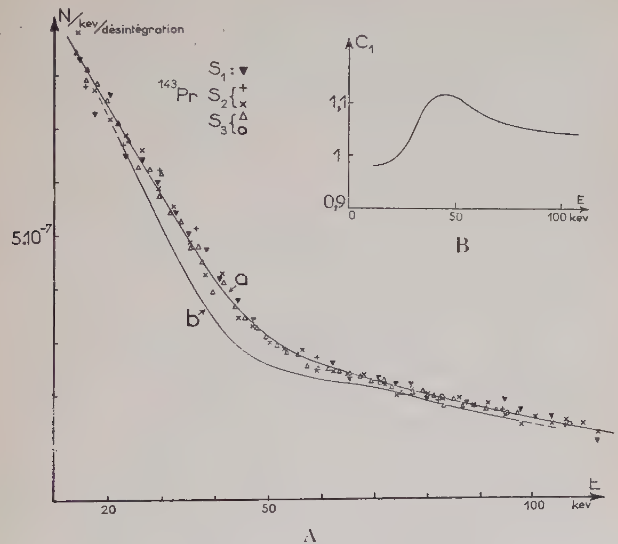



Fig. 17 A. — *a* : Nombres bruts d'impulsions par keV et par β.
*b* : Spectre corrigé (autoionisation, Compton, diffusion).

Fig. 17 B. — Correction d'échappement et pouvoir de résolution $^{143}Pr$ (freinage interne).

***Correction de « Fond Compton et diffusion parasite ».*** — Les spectres de photons de $^{143}Pr$ et $^{32}P$ s'étendent jusqu'à des énergies pour lesquelles il n'est plus possible de tenir compte seulement du rendement photoélectrique du cristal. Il faut déduire des spectres d'impulsions totaux, pour chaque énergie, les impulsions correspondant au fond Compton de photons d'énergies supérieures. De plus, nous avons souligné au chapitre II l'importance, dans notre appareil, de la détection de photons diffusés dans la matière entourant le cristal. Il faut donc déduire également les impulsions correspondant à cet effet.

Par suite de la décroissance rapide du nombre de photons de freinage en fonction de l'énergie, ces deux contributions donnent lieu à des corrections relativement faibles quelle que soit l'énergie. Nous avons calculé (pour chacun des spectres étudiés) un facteur de correction global pour les deux effets.

Nous avons opéré de la façon suivante :

1° Nous avons construit différentes courbes donnant le nombre d'impulsions comptées à l'énergie E, par keV et par photon émis, en

fonction de l'énergie des photons. Certains points de ces courbes ont été déduits de la forme des spectres d'impulsions obtenus avec des étalons et compte tenu du rendement du cristal. Pour d'autres, quand la diffusion peut être négligée, nous avons utilisé la hauteur du fond Compton, calculée en supposant ce dernier constant entre o et sa limite supérieure, en tenant compte du rendement Compton du cristal pour l'énergie considérée.

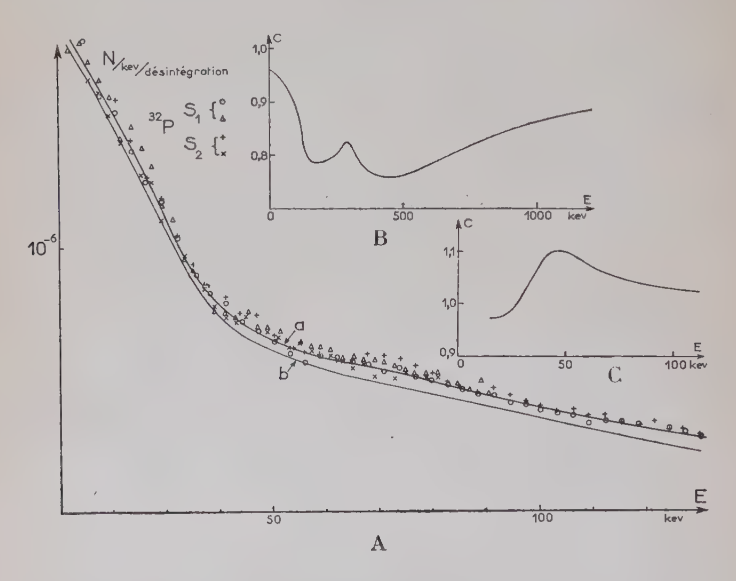



Fig. 18 A. — *a* : Nombres bruts d'impulsions par kev et par β. *b* : Spectre corrigé (Compton, diffusion).

Fig. 18 B. — Correction de « fond Compton et diffusion » $^{32}$P (freinage interne).

Fig. 18 C. — Correction d'échappement et pouvoir de résolution $^{32}$P (freinage interne).

2° Pour un spectre de photons donné, il est facile de déduire de ces courbes à l'aide du rendement photoélectrique du cristal, le facteur de correction cherché en fonction de l'énergie. Pour obtenir ce facteur pour un spectre d'impulsions expérimental, il est nécessaire de procéder par approximations successives. Nous avons représenté figure 19 *b* pour $^{143}$Pr et figure 18 B pour $^{32}$P, les facteurs de correction pour les spectres de freinage interne. On remarquera dans les deux cas le creux vers 160 keV correspondant à l'effet de rétrodiffusion des photons.

***Autres corrections.*** — Dans le cas de $^{143}$Pr il faut tenir compte de la présence des raies K du néodyme, correspondant à l'autoionisation. Cette correction a été calculée de la même façon que pour $^{147}$Pm. Nous avons tracé sur la figure 17 A, représentant le spectre brut d'impulsions (freinage interne), le spectre corrigé de l' « effet Compton et de diffusion », après soustraction des raies d'autoionisation.

Les spectres de $^{143}$Pr et $^{32}$P ont été enfin corrigés pour l'effet d'échappement des photons de l'iode et le pouvoir de résolution

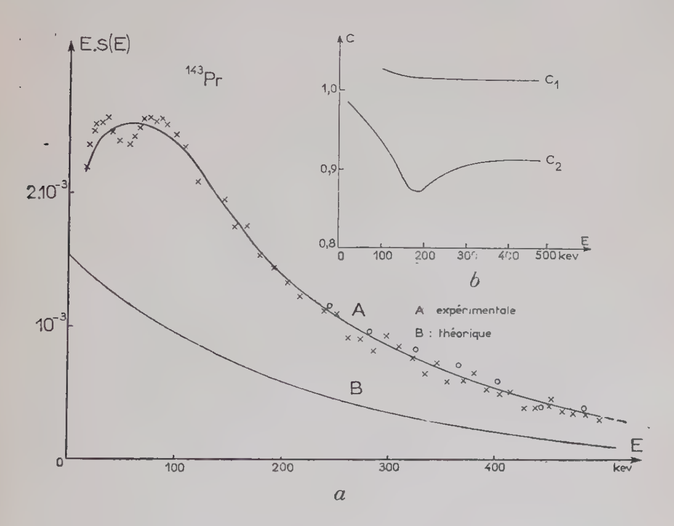



Fig. 19 *a*. — Spectre de freinage interne de $^{143}$Pr.

Fig. 19 *b*. — $C_1$ : Correction d'échappement et pouvoir de résolution. $C_2$ : Correction de « fond Compton et diffusion » $^{143}$Pr (freinage interne).

(fig. 17 B et 18 C). Cette correction a été négligée au-dessus de 150 keV.

***Résultats et conclusions préliminaires.*** — Nous avons représenté, en portant en ordonnée les valeurs de Es(E) les spectres de freinage interne de $^{143}$Pr (fig. 19 *a*) et de $^{32}$P (fig. 20) ainsi que les spectres théoriques ; les spectres de freinage externe sont représentés figures 21 et 22. Les points correspondent en général à la moyenne des valeurs pour chaque canal du sélecteur, et éventuellement à la moyenne sur plusieurs canaux.

On peut constater d'après l'examen des figures que le nombre de photons de freinage interne est très supérieur à ce que prévoit la théorie pour toutes les énergies étudiées, à la fois pour $^{143}$Pr et $^{32}$P.

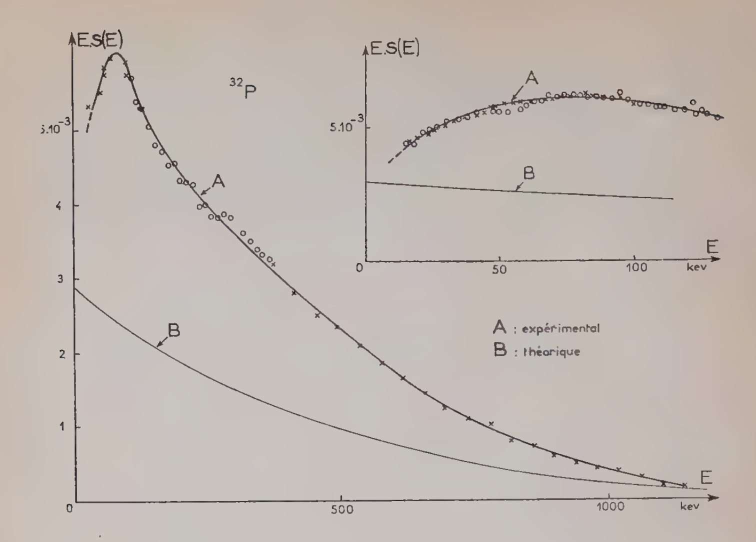



Fig. 20 — Spectre de freinage interne de $^{32}$P.

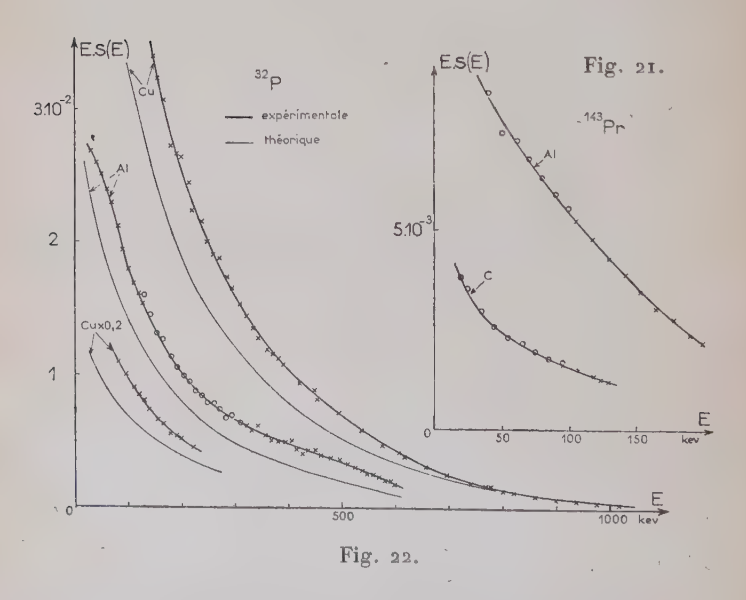



Fig. 22.

Fig. 21. — $^{143}$Pr. Spectres de freinage externe dans le carbone et l'aluminium.

Fig. 22. — Spectres de freinage externe dans le cuivre et l'aluminium : $^{32}$P.

L'énergie totale dissipée en rayonnement est difficile à estimer dans le cas de $^{143}$Pr car il faut extrapoler les valeurs de E$s$(E) pour une partie importante du spectre. On peut estimer cette énergie à 0,65 keV/β au lieu de 0,295 keV/β prévue par la théorie. Dans le cas de $^{32}$P on obtient 2,7 keV/β au lieu de 1,2 keV/β.

Nous signalerons que les nombres de photons de freinage externe obtenus dans le cas de $^{32}$P pour l'aluminium et le cuivre sont en moyenne 35 p. 100 plus élevés que ce que prévoit la théorie (voir chapitre I).

**Discussion des résultats obtenus dans le cas de $^{32}$P.** — Nos résultats relatifs au rayonnement de freinage interne de $^{32}$P sont dans leur ensemble en désaccord avec ceux de tous les auteurs ayant étudié ce cas précédemment. Vers les énergies élevées ils tendent cependant à se rapprocher de ceux de Liden et Starfelt (36) ; à 1 MeV l'excès de photons observés par rapport à la théorie est de 85 p. 100 pour nos expériences et de 70 p. 100 pour Liden et Starfelt.

Il faut remarquer, à propos de nos expériences, que la valeur du champ magnétique appliqué (3 200 Oe au centre) est légèrement supérieure au minimum admissible pour les électrons les plus énergiques de $^{32}$P, alors que pour l'étude de $^{35}$S, $^{147}$Pm et $^{143}$Pr, il était franchement plus élevé que le minimum ; ainsi nous avons observé pour $^{32}$P des augmentations du nombre total d'impulsions de l'ordre de 5 p. 100 et 15 p. 100 respectivement lorsque le champ magnétique appliqué était seulement de 2 940 Oe et 2 450 Oe. De telles variations n'avaient été obtenues pour $^{35}$S, $^{147}$Pm et $^{143}$Pr que pour des diminutions relatives du champ beaucoup plus importantes.

Il vient alors immédiatement à l'esprit que, dans le cas de $^{32}$P, il est possible que le cristal détecte, d'une part des électrons, d'autre part des photons de freinage externe produits dans la paroi de la chambre. Nous avons effectué deux expériences de contrôle en vue d'étudier la possibilité d'une telle interprétation.

1) Nous avons repris l'étude du spectre de freinage interne d'une source de $^{32}$P, les 3/4 de la paroi intérieure de la chambre (sur toute sa longueur) étant garnis d'une chemise de plomb de 0,5 mm d'épaisseur. Aucune différence, attribuable à la détection du nombre accru de photons de freinage externe produit dans les parois, n'a pu être mise en évidence.

L'absorption par la couche de plomb des photons d'énergie supérieure à 150 keV environ n'est pas suffisante pour compenser l'augmentation de leur nombre.

2) Nous avons étudié l'absorption du rayonnement reçu par le cristal. Dans ce but, nous avons introduit des écrans dans le logement pratiqué à cet effet dans la pièce de centrage du compteur (fig. 8).

La comparaison des spectres d'impulsions obtenus sans absorbant, et avec des absorbants de différente nature et de masses superficielles voisines (fig. 23 *a*), montre que la contribution éventuelle d'électrons au spectre initial est certainement négligeable.

Les spectres expérimentaux obtenus avec différents écrans s'écartent d'autre part peu des courbes calculées à partir du spectre initial, compte tenu de la transmission des photons en fonction de l'énergie (fig. 23 *a-b*). Il faut remarquer que les spectres comparés

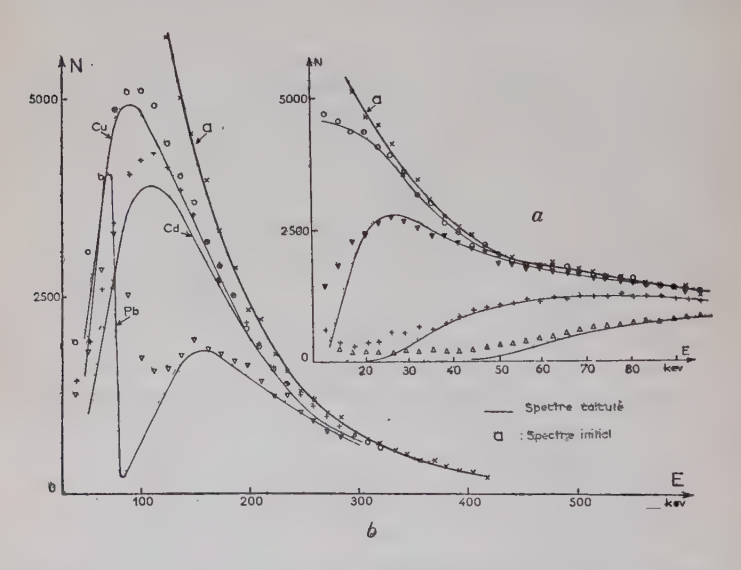



Fig. 23 *a*. — Spectres d'impulsions bruts de freinage interne ($^{32}P$).

× Sans absorbant. o Plexiglas : 0,24 g/cm². ▽ Aluminium : 0,25 g/cm². + Cuivre (1) : 0,24 g/cm². Δ Cuivre (2) : 1,02 g/cm².

Fig. 23 *b*. — Spectres d'impulsions bruts de freinage interne ($^{32}P$).

× Sans absorbant. o Cuivre (2) : 1,02 g/cm². + Cadmium : 0,41 g/cm². ▽ Plomb : 0,53 g/cm².

ici n'ont pas été corrigés ; en particulier les impulsions de « fond Compton et diffusion » des photons plus énergiques n'ont pas été soustraites. Ceci explique, par exemple, le fond d'impulsions observé au-dessous de 40 keV avec l'écran de cuivre n° 2.

De cet ensemble de mesures, nous conclurons que le spectre d'impulsions observé se comporte bien comme un spectre produit par des photons provenant directement de la source, et pour lequel l'ordre

de grandeur de la correction de « fond Compton et diffusion » a été correctement évalué.

Pour résoudre le désaccord observé pour $^{32}P$ entre nos expériences et celles des autres auteurs, il reste de notre côté à envisager la possibilité d'une erreur systématique liée à l'intensité de la source ou au rendement du compteur.

En effet, et contrairement au cas de $^{35}S$, il faut constater que le rayonnement de freinage externe obtenu dans l'aluminium ou le cuivre est en moyenne 35 p. 100 supérieur à ce que prévoit la théorie. Cependant, l'application d'une correction calculée pour ajuster les spectres de freinage externe, ne résoudrait pas tout le problème : d'une part il resterait encore un excès de photons de freinage interne, d'autre part cela n'expliquerait en rien la forme du spectre obtenu, qui diffère considérablement de la forme théorique.

Nous voudrions de plus souligner les points suivants :

1) Deux méthodes absolument différentes ont donné des résultats concordants pour l'intensité absolue des sources.

2) Le nombre de photons de freinage à 18 ou à 22 keV est indépendant du rendement du compteur et de l'intensité de la source : la valeur obtenue est de $2,3.10^{-4}$/keV/β à 20 keV au lieu de $1,4.10^{-4}$/keV/β prévu par la théorie.

3) Au-dessous de 100 keV, le rendement du compteur ne peut avoir été grossièrement sous-estimé, puisqu'il est limité dans ce sens par l'angle solide utile.

Le rendement photoélectrique déterminé avec une source de $^{60}Co$ étalonnée par la méthode des coïncidences par S. Vuccino est de 12 p. 100 inférieur au rendement calculé.

4) Les résultats déduits des mesures effectuées simultanément à l'aide du sélecteur à un canal et du sélecteur à 50 canaux sont en bon accord.

## CHAPITRE V

### Etude de l'ionisation dans la couche K accompagnant la désintégration de $^{147}Pm$ et de $^{143}Pr$.

L'observation des photons de réarrangement consécutifs à l'autoionisation est toujours liée à celle de photons de freinage interne (et éventuellement externe). Nous avons déterminé l'intensité des photons caractéristiques K à l'aide d'un compteur proportionnel par comparaison avec l'intensité du spectre continu de freinage.

**Principe et résultats de la théorie de l'autoionisation.** — L'idée que l'émission β peut laisser dans certains cas l'atome résiduel dans un état ionisé, a été avancée, probablement pour la première fois par S. Branson (9) pour expliquer en partie le rayonnement électromagnétique émis par une source de RaE. L'auteur envisageait alors l'effet de la particule β sur les électrons de l'atome émetteur, par analogie avec l'ionisation externe. En réalité, comme il a été signalé par Knipp et Uhlenbeck (22), puis démontré par Feinberg (15), un tel processus a une probabilité beaucoup trop faible (de l'ordre de $\alpha^2$ — α constante de structure fine). Par contre, ce dernier auteur, et simultanément Migdal (41), ont montré que le changement brusque de la charge du noyau, produit par le départ d'une particule β, était responsable de l'ionisation ou de l'excitation de l'atome dans ses couches internes avec une probabilité très supérieure.

La théorie élaborée par Feinberg et Migdal et développée par différents auteurs (4) (35) (48) (50) part de l'hypothèse, vérifiée dans une large mesure pour la plupart des émetteurs β, que la vitesse des particules β est grande par rapport à celle des électrons atomiques : dans ces conditions, on peut admettre que le cortège électronique, initialement dans l'état stationnaire correspondant au noyau émetteur (Z) se retrouve sans avoir eu le temps de s'adapter, dans le champ du noyau final (Z ± 1). On peut alors calculer, d'une part la probabilité $P_0$ pour qu'un électron d'une couche déterminée (K par exemple) reste sur cette même couche de l'atome final, d'autre part la probabilité P pour que ce même électron soit éjecté de l'atome. On utilise pour les électrons des fonctions d'onde non relativistes correspondant à un champ coulombien.

La probabilité de production d'une lacune dans la couche K, directement liée au nombre de photons caractéristiques K, est inférieure à $2(1 - P_{0K})$, soit à $1{,}5/Z^2$ par suite de l'interdiction de certaines transitions vers des états excités (principe d'exclusion de Pauli). Pour cette même raison on assimile en général cette probabilité à la probabilité d'autoionisation K ($2P_K = 0{,}65/Z^2$) bien qu'elle soit en principe supérieure.

L'effet d'écran des électrons du cortège et les effets relativistes tendent à augmenter la probabilité d'autoionisation. La correction d'effet d'écran serait de 1,4 ou inférieure dans le cas du mercure d'après les estimations de Levinger (35). Selon le même auteur, la probabilité $(1 - P_{0K})$ passe de $0{,}75/Z^2$ à $1{,}12/Z^2$ pour le plomb quand on utilise des fonctions d'onde coulombiennes relativistes.

Ces résultats ne sont en principe valables que si la vitesse des rayons β est grande par rapport à celle des électrons K. On peut penser que c'est encore le cas pour $^{143}$Pr et non pour $^{147}$Pm : la comparaison des valeurs expérimentales de $P_K$ obtenues pour ces deux émetteurs β de Z voisin mais d'énergies de transition très différentes

devrait permettre de fournir une indication sur le sens de variation de $P_K$ avec la vitesse des rayons β.

**Étude au compteur proportionnel des photons K caractéristiques émis par $^{147}$Pm (51) et $^{143}$Pr (43).** — Nous avons utilisé le compteur proportionnel construit par M. Langevin (26) et P. Radvanyi (44). Ce compteur a 8 cm de diamètre et est susceptible d'être rempli à pression quasi normale. Il est muni dans sa partie centrale d'une fenêtre de 10 mm de diamètre, fermée par une feuille de béryllium de 17 mg/cm².

Nous avons étudié les sources de $^{147}$Pm et $^{143}$Pr précédemment préparées pour l'étude des spectres de freinage. Les sources, en sandwich entre deux écrans de carbone absorbant les β, étaient placées devant la fenêtre du compteur, en général à une distance inférieure à 2 mm.

***Choix du gaz de remplissage.*** — L'autoionisation de $^{147}$Pm est accompagnée en particulier par l'émission de la série K caractéristique de Sm (39,58 à 46,62 keV), celle de $^{143}$Pr par l'émission de la série K caractéristique de Nd (36,88 à 43,36 keV).

L'étude de photons de cette énergie commande le choix d'un gaz dense et de Z élevé, pour lequel d'une part le parcours des photo-électrons n'est pas trop long par rapport aux dimensions du compteur, et d'autre part l'absorption des photons est suffisamment élevée.

Le xénon semblerait donc particulièrement indiqué, mais l'efficacité du compteur en fonction de l'énergie varie brutalement au passage de la discontinuité K du xénon (34,6 keV), c'est-à-dire pour une énergie assez voisine de celles des raies à étudier. Il s'ensuit une forme compliquée du spectre de freinage qui devient difficile à déduire au niveau des raies.

Nous avons donc finalement utilisé un remplissage de krypton mélangé à 10 p. 100 de propane, sous une pression totale de 70 mm de mercure. L'addition du propane a pour but d'améliorer le fonctionnement du compteur. L'efficacité à 40 keV est de l'ordre de 20 p. 100.

***Fonctionnement du compteur.*** — Le gaz de remplissage est soumis à une purification constante par circulation dans un four à calcium.

L'appareillage électronique associé est pour l'essentiel celui précédemment construit et mis au point par M. Langevin (27).

La stabilité de l'ensemble compteur-appareillage est excellente pourvu que la température ambiante varie peu.

Le fonctionnement du compteur proportionnel a été étudié avec des étalons de $^{109}$Cd ($k_\alpha$ Ag — $k_\beta$ Ag), de $^{153}$Sm ou $^{153}$Gd ($k_\alpha$ Eu et $k_\beta$ Eu) et de RaD (47 keV).

Les meilleurs résultats ont été obtenus, dans le domaine d'énergie

qui nous intéresse, en appliquant entre le fil et la coque du compteur une tension de 2 140 V.

Nous avons représenté figure 24 et figure 25 les spectres d'impulsions obtenus pour les rayonnements K de l'europium d'une part et le rayonnement γ de RaD d'autre part. Chacune des raies correspondant sur ces figures à l'absorption totale de l'énergie E des photons incidents est accompagnée d'une raie d'énergie E — $E_K$(Kr) par suite de l'échappement d'une partie des photons K caractéristiques du krypton excités par le rayonnement incident ($E_K$(Kr) est une moyenne pondérée des énergies $K_\alpha$ et $K_\beta$ de Kr.

Les raies obtenues ne sont pas symétriques. Ce fait doit être attribué à ce que le parcours de certains photoélectrons n'est pas entièrement compris dans le gaz, et également à la détection des photons par effet sur les parois, en particulier dans la région de la fenêtre.

***Principe de la mesure de l'intensité des raies d'autoionisation.*** — Nous avons représenté respectivement sur les figures 26 et 27 les

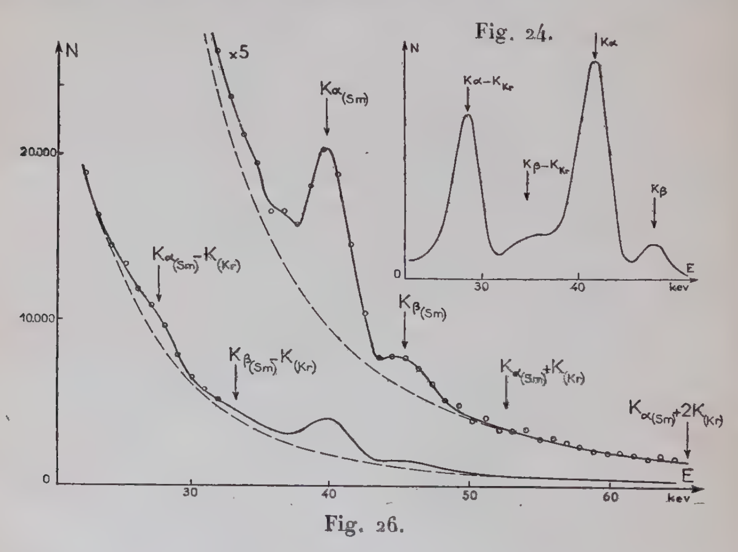


Fig. 26.

Fig. 24. — Raies K de l'europium.

Fig. 26. — Raies d'autoionisation de $^{147}$Pm.

spectres d'impulsions obtenus avec les sources de $^{147}$Pm et $^{143}$Pr. Le fond continu produit par les photons de freinage interne et externe a été tracé, dans la région des raies, en tenant compte de la forme de ces dernières déduites de celles des raies d'étalonnage.

L'intensité des sources a été précédemment mesurée (chapitres III-IV). Nous avons renoncé cependant à déterminer l'intensité des rayonnements d'autoionisation à partir des surfaces des raies d'énergie $K_\alpha$, $K_\beta$, et des raies d'échappement, en tenant compte du rendement du compteur.

Cette méthode présente, en effet, l'inconvénient d'exiger une détermination précise de la position de la source, et de faire intervenir l'efficacité du gaz, très sensible à l'énergie des photons. Il n'est pas possible à cause de la faible intensité des sources, de se placer dans une géométrie suffisamment simple (canalisée) pour qu'un calcul d'efficacité ait quelque chance d'être valable ; la mesure expérimentale de cette efficacité est d'autre part difficile car il faut utiliser des étalons absolus, d'énergie voisine de celles des raies à étudier si on veut éviter une interpolation peu sûre.

Une méthode qui ne fait intervenir ni la position de la source, ni l'efficacité, ni de façon directe le facteur d'échappement, consiste à comparer l'intensité des raies $K_\alpha$ à celles des photons de freinage de

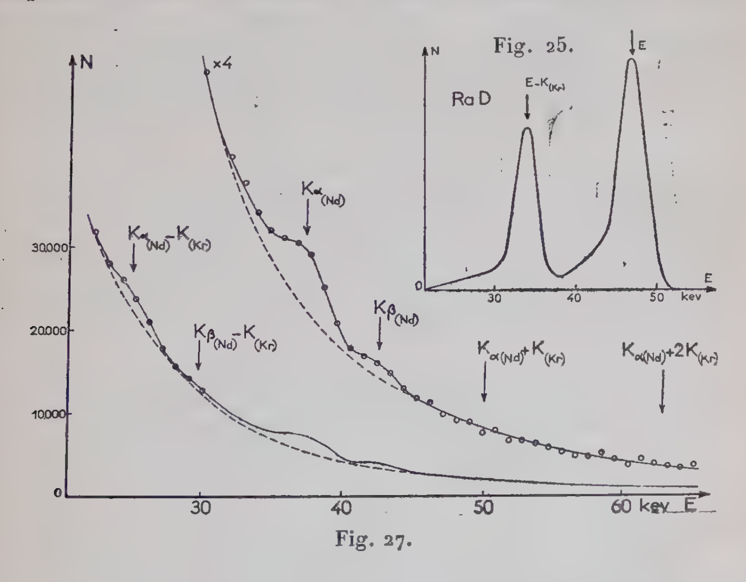


Fig. 27.

Fig. 25. — Raie $\gamma$ de RaD.

Fig. 27. — Raies d'autoionisation de $^{143}$Pr.

même énergie. L'intensité du spectre continu, connue d'après les mesures développées aux chapitres III et IV est liée au rendement d'un compteur à scintillations beaucoup plus facile à calculer et à contrôler que celui d'un compteur proportionnel.

La principale incertitude vient de la difficulté d'évaluer correctement le fond de freinage dans la région des raies d'autoionisation.

Soient $N_R$ le nombre total d'impulsions comptées sur la raie $K_\alpha$ et $N_F$ le nombre d'impulsions par keV comptées à l'énergie $K_\alpha$ pour le fond continu. L'intensité relative du rayonnement $K_\alpha$ et du rayonnement de freinage par keV de la même énergie n'est pas simplement égale à $N\ /N_\alpha$. Différentes corrections sont nécessaires.

***Evaluation des corrections.*** — 1) Effet d'échappement des photons du krypton. — $N_F$ comprend des impulsions provenant de photons d'énergie $K + E_K$(Kr) pour lesquels s'est produit l'échappement des photons K du krypton. Nous avons tenu compte de cet effet par approximations successives à partir de l'estimation à l'énergie $K_\alpha + 2E_K$(Kr) du nombre d'impulsions provenant effectivement de la détection de photons de cette énergie.

Le facteur d'échappement qui intervient dans ce calcul a été déterminé expérimentalement à l'aide des étalons. Sa valeur varie assez peu avec l'énergie et a toujours été prise égale à 0,4. L'estimation initiale pour l'énergie $K_\alpha + 2E_K$(Kr) influe relativement peu sur la valeur de la correction obtenue, par suite du nombre croissant d'impulsions vers les énergies plus faibles. Le facteur de correction en définitive est de 0,84 pour $^{147}$Pm et $^{143}$Pr.

2) Effet paroi. — La forme des raies étalons ($^{153}$Gd et RaD) a permis d'estimer le nombre d'impulsions comptées à l'énergie $K_\alpha$ et dues à l'effet paroi pour des photons plus énergiques. Cet effet est d'autant plus important en valeur relative que l'énergie des photons est plus élevée. La correction a été calculée par intégration des contributions des photons de différentes énergies. Le facteur de correction est de 0,9 pour $^{147}$Pm et de 0,85 pour $^{143}$Pr.

Une partie des impulsions de la raie d'autoionisation $K_\alpha$ correspond également à la détection de ce rayonnement par effet paroi. Il ne faut donc pas en tenir compte. Nous avons utilisé pour la comparaison avec le fond de freinage corrigé, le nombre d'impulsions correspondant à une raie gaussienne de demi-largeur convenable, adaptée dans la partie énergique de la raie initiale.

3) L'effet de pouvoir de résolution fini est négligeable. — ***Résultats.*** — Toutes corrections effectuées, les valeurs du rapport d'intensité de la raie $K_\alpha$ d'autoionisation et du spectre continu par keV à l'énergie $K_\alpha$ sont respectivement 5,2 pour $^{147}$Pm et 2,1 pour $^{143}$Pr.

L'intensité par keV du rayonnement de freinage (interne et externe dans le carbone) à l'énergie $K_\alpha$ est $1,85.10^{-5}$/keV/$\beta$ pour $^{147}$Pm et $1,45.10^{-4}$/keV/$\beta$ pour $^{143}$Pr (chapitres III et IV).

La proportion des photons $K_\alpha$ dans la série K (54-55) et le rende-

ment de fluorescence (42) ont été pris respectivement égaux à 0,79 et 0,91 dans le cas de $^{147}$Pm (Sm) et 0,8 et 0,9 dans le cas de $^{143}$Pr (Nd).

Dans ces conditions on obtient pour la probabilité $P_K$ de production d'une lacune dans la couche K lors de l'émission β :

$$P_K(\mathrm{Pm}) = 1{,}3.10^{-4} \; ; \qquad P_K(\mathrm{Pr}) = 4{,}25.10^{-4}.$$

L'intervention des corrections et surtout l'évaluation de la surface de la raie $K_\alpha$ et de la hauteur du spectre continu limite la précision de ces mesures (à environ 20 p. 100).

**Discussion des résultats.** — Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les valeurs expérimentales et théoriques relatives à l'autoionisation dans la couche K de $^{147}$Pm et $^{143}$Pr.

Tableau I

| | $P_K$. expérimental | | $P_1$ (Migdal) $0{,}65/Z^2$ | $P'_1$ (Levinger) $0{,}91/Z^2$ | $P_2$ (Migdal) $1{,}5/Z^2$ | $P'_2$ (Levinger) $2{,}24/Z^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | nos valeurs | Bœhm et Wu | | | | |
| $^{147}$Pm . . | $1{,}3.10^{-4}$ | $3{,}85.10^{-4}$ | $1{,}66.10^{-4}$ | $2{,}33.10^{-4}$ | $3{,}83.10^{-4}$ | $5{,}82.10^{-4}$ |
| $^{143}$Pr. . | $4{,}25.10^{-4}$ | — | $1{,}81.10^{-4}$ | $2{,}53.10^{-4}$ | $4{,}17.10^{-4}$ | $6{,}22.10^{-4}$ |

Dans ce tableau $P_1$ et $P'_1$ sont les valeurs (minima) de la probabilité de production d'une lacune dans la couche K ; $P'_1$ comprend le facteur de correction d'effet d'écran estimé par Levinger (35). $P_2$ et $P'_2$ sont des limites supérieures de cette même probabilité ; $P'_2$ comprend un facteur de correction relativiste estimé par Levinger dans le cas du plomb.

La probabilité d'autoionisation de $^{147}$Pm avait été précédemment mesurée par Bœhm et Wu (7). La valeur élevée obtenue par ces auteurs me semble tout à fait inexplicable si on considère que leur valeur pour le rayonnement de freinage interne est très inférieure à la nôtre (et en accord avec la théorie).

Notre valeur expérimentale relative à $^{143}$Pr, nettement supérieure à $P'_1$ peut être considérée comme en accord convenable avec la théorie, compte tenu de la précision expérimentale, et d'une correction relativiste de l'ordre de grandeur estimé par Levinger.

Il faut toutefois remarquer que les valeurs de $P_K$ obtenues par Bœhm et Wu (7) et Michalowicz et Bouchez (40) pour le RaE sont très voisines de $P'_I$ : les corrections d'effet d'écran et relativiste devraient cependant être plus importantes encore dans ce cas.

Nos valeurs de $P_K$ pour $^{147}$Pm et $^{143}$Pr ont été obtenues dans des conditions expérimentales très voisines, tant au point de vue de l'étude au compteur proportionnel que de la détermination de l'intensité du rayonnement de freinage. On peut raisonnablement espérer, de ce fait, que des erreurs systématiques éventuelles joueraient de la même façon dans les deux cas et ne modifieraient pas le rapport $P_K(Pm)/P_K(Pr)$.

D'après la théorie et quelles que soient les approximations employées pour l'effet d'écran et l'effet relativiste, on devrait obtenir pour $P_K(Pm)/P_K(Pr)$ une valeur de l'ordre de 0,94 puisqu'il s'agit d'émetteur β de Z voisins pour lesquels ces approximations doivent intervenir de la même façon. La valeur de 0,31 obtenue expérimentalement ne peut s'expliquer que si on tient compte de l'énergie différente des transitions β.

L'énergie moyenne des rayons β est de 312 keV pour $^{143}$Pr et de 62 keV seulement pour $^{147}$Pm : cette dernière énergie n'est pas très élevée par rapport à celle des électrons de la couche K (46,7 keV).

Dans ces conditions, la théorie n'a plus de raison d'être valable. Levinger a discuté, sans donner de conclusion définitive, le sens dans lequel devrait varier la probabilité $P_K$ quand la vitesse moyenne des β diminue. P. Benoist-Gueutal indiquait dans sa thèse qu'il devait y avoir diminution de la probabilité d'autoionisation en passant d'une variation brusque de la charge du noyau à une variation plus lente. Nos résultats relatifs à $^{147}$Pm et $^{143}$Pr confirment ce point de vue et indiquent que l'influence de l'énergie de la transition n'est pas du tout négligeable.

## CHAPITRE VI

### Résultats relatifs au rayonnement de freinage interne. Possibilités d'interprétation théorique.

Les spectres de freinage interne que nous avons obtenus ont été représentés figures 14 *a*, 15 *a*, 19 *a*, 20, respectivement pour $^{35}$S, $^{147}$Pm, $^{143}$Pr et $^{32}$P, ainsi que les spectres calculés dans chacun de ces cas d'après la théorie de Knipp et Uhlenbeck.

Le nombre de photons observé expérimentalement est toujours supérieur à ce que prévoit la théorie.

**Discussion des résultats.** — Afin de faciliter une discussion d'ensemble, nous avons rassemblé (fig. 28) les courbes représentant le rapport $r$ du nombre expérimental de photons au nombre théorique, en fonction de $E/W_0\text{-}mc^2$ (E, énergie des photons, $W_0\text{-}mc^2$, énergie maximum des spectres $\beta$).

Nous envisagerons successivement les résultats suivant que $E/W_0\text{-}mc^2$ est grand ($>$ 0,3 environ), petit ($<$ 0,3) ou tend vers zéro.

1) $E/W_0\text{-}mc^2 > 0{,}3$. — Parmi les résultats expérimentaux d'autres auteurs qui se rapportent à ce domaine de valeurs de $E/W_0\text{-}mc^2$, ceux de Bœhm et Wu (7) sont en désaccord total avec les nôtres, à la fois pour $^{35}S$ et $^{147}Pm$.

Starfelt et Svantesson, au contraire, ont obtenu un grand excès de photons par rapport à la théorie ($r = 2{,}8$ pour $E/W_0\text{-}mc^2 = 0{,}612$) dans le cas de $^{35}S$ ; leurs valeurs sont tout de même en moyenne 1,5 fois moins élevées que les nôtres. De même Liden et Starfelt ont

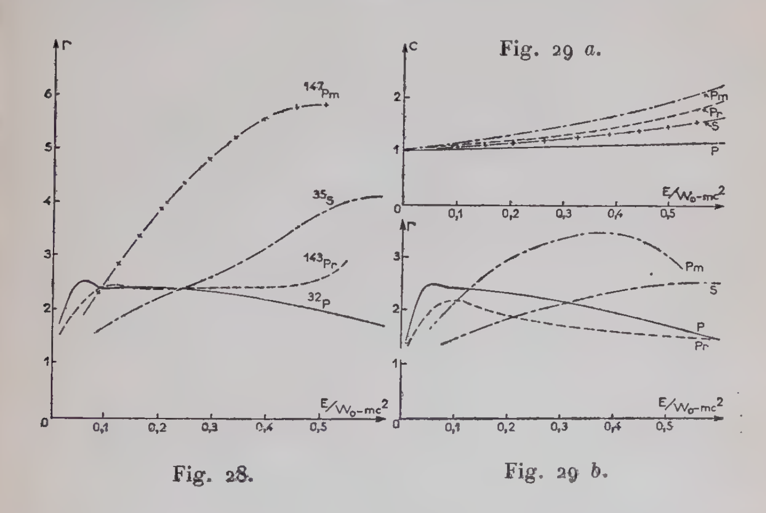



Fig. 28.

Fig. 29 *a*.

Fig. 29 *b*.

obtenu un excès de photons pour $^{32}P$ ($r = 1{,}45$ pour $E/W_0\text{-}mc^2 = 0{,}47$ et $r = 1{,}7$ à $E/W_0\text{-}mc^2 = 0{,}59$). La forme du spectre observé par Goodrich et Payne est intermédiaire entre les deux et en accord avec la théorie, mais le nombre de photons n'est pas étudié en valeur absolue.

Nos résultats, pour l'essentiel, conduisent à la même conclusion que ceux de Liden (36) pour $^{32}P$ et de Starfelt (56) pour $^{35}S$. La théorie de Knipp et Uhlenbeck n'est pas satisfaisante, et de beaucoup, lorsque l'énergie des photons est une fraction importante de l'énergie maximum du spectre $\beta$.

Nos résultats font apparaître de plus que le désaccord est d'autant plus important que Z est plus élevé et $W_0$ plus petit.

2) $E/W_0$-$mc^2 < 0{,}3$. — Les valeurs de Starfelt pour $^{35}S$ restent supérieures aux valeurs théoriques mais seulement de 12 p. 100 à 15 keV. Tous les résultats expérimentaux relatifs à $^{32}P$ sont compatibles avec la théorie tout en étant en général légèrement supérieurs.

Toutes nos courbes de Es(E) en fonction de l'énergie (fig. 14 *a*, 15 *a*, 19 *a*, 20) présentent un maximum pour une énergie inférieure à 100 keV (dans le cas de $^{35}S$ ce maximum est seulement esquissé vers 20 keV).

Une telle forme, absolument en désaccord avec la forme théorique, n'a jusqu'ici pas été signalée par d'autres auteurs. Les spectres expérimentaux obtenus présentent cependant vers 100 keV ou au-dessous des déformations que l'on attribue en général, sans raisons bien précises, soit à la présence du rayonnement X du plomb du canaliseur, soit à la rétrodiffusion des $\gamma$, soit enfin à la production de freinage externe. Ainsi, par exemple, les valeurs de Es(E) de Novey (43) et Michalowicz (39) pour $^{32}P$ à 100 keV sont respectivement 1,5 et 1,25 fois plus élevées que les valeurs théoriques, et redeviennent égales ou inférieures aux valeurs théoriques vers 250 keV. Le fait que ces auteurs n'ont pas corrigé leurs résultats pour tenir compte du fond Compton des photons énergiques ne peut qu'avoir atténué la déformation du spectre. D'un autre côté, l'utilisation d'un écran épais de béryllium dans ces expériences rend plus difficile l'interprétation des résultats pour les énergies faibles.

Quoi qu'il en soit, nous ne voyons actuellement aucune raison générale susceptible d'expliquer les divergences entre nos résultats et ceux des autres auteurs du point de vue du nombre absolu de photons.

En ce qui nous concerne, nous conclurons que la théorie de Knipp et Uhlenbeck ne rend pas non plus compte des photons observés lorsque $E/W_0$-$mc^2 < 0{,}3$.

La courbe *r* ($^{147}Pm$) reste comme dans le domaine précédent au-dessus de la courbe *r* ($^{35}S$). Par contre, les courbes relatives à $^{143}Pr$ et $^{32}P$ se rapprochent l'une de l'autre et passent au-dessus de celles des émetteurs $\beta$ de faible énergie. Pour $E/W_0$-$mc^2 = 0{,}05$, la valeur de *r* augmente avec l'énergie $W_0$ de la transition.

A 18 keV les valeurs de *r* sont 1,6 pour $^{143}Pr$ et $^{32}P$, 1,75 pour $^{35}S$ et 2,25 pour $^{147}Pm$. Nous rappellerons que le nombre de photons expérimental a été contrôlé par une mesure relative éliminant les erreurs sur le rendement du compteur et l'intensité de la source.

3) $E/W_0$-$mc^2$ tend vers zéro. — Nos expériences sont limitées à une énergie de 15 keV. Cependant, dans la mesure où les rapports des nombres de photons expérimentaux et théoriques peuvent être extra-

polés, ils tendent vers 1 lorsque $E/W_0$-$mc^2$ tend vers 0. Ce résultat recoupe ceux d'autres auteurs, mais dans notre cas, la décroissance de $r$ est beaucoup plus brutale.

Les résultats de Renard sur $^{32}P$, obtenus avec un compteur proportionnel, doivent être réinterprétés comme représentant deux fois moins de photons que ce que prévoit la théorie, pour les énergies faibles. L'allure de nos courbes ne serait pas incompatible avec ce point de vue, au-dessous de 10 keV.

**Première interprétation. Effet du champ coulombien.** — Trois des émetteurs β étudiés ($^{32}P$, $^{143}Pr$, $^{147}Pm$) correspondent à des transitions interdites mais possèdent des spectres β à forme permise. Dans le cadre de la théorie de Knipp et Uhlenbeck, les probabilités d'émission de photons relatives à l'émission β ne sont pas modifiées. Ce n'est pas le cas pour les transitions interdites avec spectres β différents de la forme permise. C'est pourquoi nous avons écarté de la discussion les autres émetteurs β dont le rayonnement de freinage a été étudié (RaE, $^{90}Y$, $^{91}Y$).

Il convient maintenant d'examiner la validité des approximations utilisées dans la théorie de Knipp et Uhlenbeck.

Nous avons montré, au chapitre premier, que pour des émetteurs de Z élevé, ou des énergies de transition faibles, les résultats obtenus en tenant compte partiellement, ou pas du tout, de l'influence du champ coulombien, étaient sensiblement différents. Si on considère d'autre part le comportement du désaccord théorie-expérience avec Z et $W_0$ pour la fraction énergique des spectres de freinage, on est fondé à penser que l'effet coulombien peut être incriminé.

Il n'existe actuellement aucune théorie traitant rigoureusement le problème du freinage interne en tenant compte du champ coulombien. Toutefois, S. B. Nilsson (42) et G. Ford et R. R. Lewis (16) ont effectué récemment quelques calculs préliminaires dans le but d'expliquer les résultats obtenus par Liden (36) et Starfelt (56).

A partir de l'hypothèse de l'indépendance des processus d'émission β et d'émission de rayonnement, on peut essayer de corriger la probabilité $\Phi_0$ de radiation correspondant à l'approximation de Born, pour tenir compte du champ coulombien.

L'émission de photons supplémentaire peut être assimilée à un phénomène de freinage externe et on peut utiliser la correction de Sommerfeld-Elwert (14) établie dans ce cas. La probabilité de radiation $\Phi_z$, d'après Nilsson, est alors :

$$\Phi_z = \Phi_0(W_e, k)\,\frac{F(W_s, Z)}{F(W_e, Z)}\,. \qquad (1)$$

$\Phi_0$ est la probabilité précédemment calculée par Knipp et Uhlenbeck,

F est le facteur de correction de Coulomb intervenant dans les spectres β, $W_e$ et $W_s$ les énergies initiale et finale de l'électron.

Dans ces conditions, la probabilité d'émission de photons prend la forme :

$$S(k) = \int_{1+k}^{W_0} dW_e P_0(W_e) F(Z, W_s) \Phi_0(W_e, k). \qquad (2)$$

Les probabilités S(k) déduites de la formule (2) sont supérieures à celles déduites des formules ne tenant pas compte de l'influence du champ coulombien sur la probabilité de radiation (il s'agit ici de la formule de Knipp et Uhlenbeck, et d'une formule, obtenue par Nilsson, avec correction coulombienne dans l'état intermédiaire de l'électron : les valeurs de S(k) obtenues dans ce dernier cas sont seulement légèrement supérieures à celles de Knipp et Uhlenbeck). Au stade actuel de développement de la théorie, Nilsson suggère de comparer les valeurs expérimentales de S(k) avec les résultats de la formule (2).

Nous avons calculé sur cette base de nouvelles valeurs de S(k) pour les émetteurs que nous avons étudiés. Les coefficients de correction par rapport aux valeurs précédemment calculées ont été représentés figure 29 *a*. La figure 29 *b* rassemble les courbes modifiées du rapport des nombres de photons expérimentaux et théoriques.

L'augmentation des probabilités théoriques d'émission de photons résultant de la prise en considération de l'effet coulombien diminue le désaccord théorie-expérience (lorsque $E/W_0\text{-}mc^2$ est grand) de façon importante (sauf toutefois pour $^{32}P$). Par contre, dans le domaine où $E/W_0\text{-}mc^2$ est petit, il y a peu d'amélioration.

Il est vrai que les corrections coulombiennes calculées ne peuvent être considérées que comme des ordres de grandeur. Un calcul plus rigoureux serait-il susceptible d'augmenter encore notablement les probabilités théoriques ? Cela semble possible, tout au moins pour $^{35}S$, $^{147}Pm$ et $^{143}Pr$ (lorsque $E/W_0\text{-}mc^2$ est grand), puisque le calcul approché montre que le champ coulombien joue dans ce cas un rôle important.

Il semble difficile d'espérer une telle solution au désaccord constaté avec $^{32}P$ et pour les énergies faibles avec $^{143}Pr$.

**Autres interprétations possibles.** — Il reste à examiner si d'autres effets que celui du champ de Coulomb pourraient être susceptibles d'expliquer le désaccord subsistant entre la théorie et nos résultats (*).

***Effet nucléaire.*** — Horowitz (21) a fait remarquer qu'il était possible d'envisager l'émission de photons accompagnant la désinté-

(*) J'ai eu à ce sujet des discussions très profitables avec Mme Pierrette Benoist (Institut du Radium) et également avec M. Horowitz (Centre d'Études nucléaires de Saclay).

gration β par un processus différent de celui qui sert de base à la théorie de Knipp et Uhlenbeck. L'émission de photons se produit dans ce cas non par interaction entre la particule β et le champ de radiation, mais par interaction entre le noyau (initial ou final) et le champ de radiation. Cet effet « nucléaire » pourrait être important dans le cas des transitions interdites mais serait toujours négligeable dans celui des transitions permises. Le cas des transitions interdites, avec spectre β de forme permise devrait être assimilé à celui des transitions permises.

***Effet du moment magnétique du neutrino.*** — Weneser (58) a montré que cet effet était certainement d'un ordre de grandeur très inférieur à celui pris en considération dans la théorie de Knipp et Uhlenbeck.

***Rôle du cortège électronique.*** — Nous voudrions enfin envisager un rôle éventuel du cortège électronique. Il faut donc prendre en considération cette fois l'interaction des électrons atomiques avec le champ de radiation. De fait, c'est cette interaction qui est responsable de l'émission de photons lors de la capture électronique radiative. Le rôle du cortège, fondamental dans la capture, n'est évidemment que secondaire dans l'émission β. Ainsi l'atome final a une probabilité (faible) de se retrouver après la désintégration non dans son état fondamental mais dans un état excité ou ionisé (autoionisation). De plus, la différence d'énergie de liaison est absorbée ($\beta^-$) ou fournie ($\beta^+$) par la transition β.

Les transformations du système par passage par un état intermédiaire virtuel pourraient être les suivantes :

$$N_0 + E_0 \rightarrow N_0 + E_0^* + \gamma \rightarrow N_1 + e^- + \nu + E_1 + \gamma,$$

ou :

$$N_0 + E_0 \rightarrow N_1 + e^- + \nu + E_1^* \rightarrow N_1 + e^- + \nu + E_1 + \gamma,$$

$E_0$ et $E_1$ représentent les états du cortège électronique, * étant relatif aux états intermédiaires.

Les transitions telles que $N_0 + E_j^* \rightarrow N_1 + e^- + \nu + E_1$ se feraient sous l'effet conjugué de l'interaction β et du changement brusque de charge du noyau. Un tel processus est évidemment d'un ordre inférieur à celui du processus β simple. De plus, d'après les résultats théoriques relatifs à l'énergie des électrons d'autoionisation, on devrait s'attendre à ce que les énergies mises en jeu dans la transformation du cortège sous l'effet du changement brusque de charge soient faibles (de l'ordre de grandeur de celles des couches atomiques).

Nous ferons cependant deux remarques :

1) L'état final du cortège $E_1$ n'est pas obligatoirement l'état fondamental de l'atome résiduel. On est donc amené à envisager la

somme des probabilités correspondant à toutes les transitions possibles.

Il est alors difficile de se prononcer de façon catégorique sur l'ordre de grandeur du résultat final. Peut-être doit-on rapprocher ce point des résultats obtenus par Glauber et Martin (17) pour la capture électronique radiative en tenant compte de transitions négligées auparavant. L'ordre d'interdiction de la transition β pourrait également intervenir.

2) M. Duquesne (13) a étudié récemment pour divers émetteurs β l'éjection d'électrons simultanément à l'émission β. Le nombre des électrons observés est compatible avec les prévisions de la théorie de l'autoionisation, mais non leur énergie, beaucoup trop élevée.

Ces expériences remettent en cause ce qui a été énoncé précédemment pour l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu dans les transformations du cortège (voir aussi G. Charpak et F. Suzor) (10).

Pour ces deux raisons, l'hypothèse qu'un processus tel que celui que nous avons indiqué soit susceptible d'expliquer pour une part le désaccord entre nos expériences et la théorie, ne doit pas, à notre avis, être rejetée catégoriquement.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le dispositif expérimental que nous avons réalisé pour l'étude du rayonnement de freinage interne associé à l'émission β s'est montré bien adapté à ce but.

Il nous a permis d'étudier dans les mêmes conditions expérimentales des émetteurs β de caractéristiques très différentes ($^{32}$P, $^{35}$S, $^{143}$Pr, $^{147}$Pm). Le spectre de freinage interne de $^{143}$Pr n'avait jusqu'alors jamais été observé.

Nous avons également obtenu différents spectres de freinage externe : les spectres expérimentaux correspondant au carbone et à l'aluminium, dans le cas de $^{35}$S, sont en bon accord avec les prévisions théoriques, alors que ceux correspondant à l'aluminium et au cuivre, dans le cas de $^{32}$P, sont de 35 p. 100 trop élevés en moyenne.

D'une façon générale, le nombre de photons de freinage interne observé est très supérieur à ce que prévoit la théorie de Knipp et Uhlenbeck, le désaccord pouvant atteindre 450 p. 100 de la valeur théorique. Pour une part, ce désaccord doit être interprété par l'effet du champ coulombien, comme l'indiquent des calculs approchés de S. B. Nilsson. Nous avons également envisagé d'autres hypothèses, en particulier un rôle éventuel du cortège électronique.

L'étude au compteur proportionnel des rayonnements K de réarrangement consécutifs à l'autoionisation a permis de déterminer pour la

première fois dans le cas de $^{143}Pr$, et dans le cas de $^{147}Pm$, les probabilités $P_K$ de production d'une lacune dans la couche K. L'ordre de grandeur des valeurs obtenues $P_K(Pm) = 1,3 . 10^{-4}$ et $P_K(Pr) = 4,25 . 10^{-4}$ est en bon accord avec les prévisions théoriques. La valeur plus petite obtenue dans le cas de $^{147}Pm$ doit être interprétée comme due à l'influence de l'énergie de la transition β (l'énergie moyenne des rayons β étant dans ce cas de l'ordre de grandeur de celle des électrons de la couche K).

## BIBLIOGRAPHIE

(1) Aron, Hoffman et Williams. — *Rapport A. E. C. U.*, 1951, n° 663.
(2) G. H. Aston. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1927, **23**, 935.
(3) O. Beckman. — *Arkiv för Fysik*, 1955, **9**, 495.
(4) P. Benoist-Gueutal. — *Annales de Physique*, 1953, **8**, 593.
(5) H. Bethe et W. Heitler. — *Proc. Royal Soc.*, 1934, A **146**, 83.
(6) F. Bloch. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 272.
(7) F. Bœhm et C. S. Wu. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 518.
(8) P. Bolgiano, L. Madansky et F. Rasetti. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 679.
(9) S. Branson. — *Z. Physik*, 1930, **66**, 721.
(10) G. Charpak et F. Suzor. — *Journ. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 11.
(11) G. Charpak. — *Thèse Paris*, 1954 et *Journ. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 567.
(12) C. M. Davisson et R. D. Evans. — *Rev. Mod. Physics*, 1952, **24**, 79.
(13) M. Duquesne. — *Comptes rendus*, 1955, **241**, 195 et *Thèse*, 1956.
(14) G. Elwert. — *Ann. Physik*, 1939, **34**, 178.
(15) E. L. Feinberg. — *Journal de Physique expérimentale et théorique de l'U. R. S. S.*, 1941, **4**, 424.
(16) G. Ford et R. R. Lewis. — *Bull. American Physical Soc.*, 1956, II, **1**, 195.
(17) R. I. Glauber et P. C. Martin. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 572.
(18) N. Goodrich et W. B. Payne. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 405.
(19) W. Heitler. — *The Quantum theory of radiation.* Oxford University Press, Londres.
(20) J. M. Hollander, I. Perlman et G. T. Seaborg. — *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 469.
(21) J. Horowitz. — *Journ. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 429.
(22) J. K. Knipp et G. E. Uhlenbeck. — *Physica*, 1936, **3**, 425.
(23) J. Laberrigue et P. Radvanyi. — *Journ. Phys. Rad.* (à paraître).
(24) L. M. Langer. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 216.
(25) L. M. Langer, R. D. Moffat et G. A. Graves. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 632.
(26) M. Langevin. — *Journ. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 516.
(27) M. Langevin. — *Annales de Physique*, 1956, XVII, **1**, 57.
(28) H. Langevin-Joliot. — *Comptes rendus*, 1955, **241**, 872.
(29) H. Langevin-Joliot. — *Comptes rendus*, 1955, **241**, 1286.
(30) H. Langevin-Joliot et M. Lederer. — *Journ. Phys. Rad.*, 1956.
(31) H. Langevin-Joliot. — *Comptes rendus*, 1956, **242**, 1971.

(32) H. Langevin-Joliot. — *Comptes rendus*, 1955, **241**, 1390.
(33) M. Lederer. — *Nature*, 1955, **176**, 462.
(34) M. Lederer. — *Comptes rendus*, 1953, **236**, 200.
(35) J. S. Levinger. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 11.
(36) K. Liden et N. Starfelt. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 419.
(37) L. Madansky et F. Rasetti. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 187.
(38) J. Martelly. — *Annales de Physique*, 1947, **2**, 555.
(39) A. Michalowicz. — *Journ. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 156.
(40) A. Michalowicz et R. Bouchez. — *Journ. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 578.
(41) A. Migdal. — *Journal de Physique expérimentale et théorique de l'U. R. S. S.*, 1941, **4**, 449.
(42) S. B. Nilsson. — *Arkiv för Fysik*, 1956.
(43) T. B. Novey. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 145 et 1953, **89**, 672.
(44) P. Radvanyi. — *Annales de Physique*, 1955, XII, **10**, 584.
(45) G. A. Renard. — *Journ. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 361.
(46) C. E. Roos. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 401.
(47) D. Saxon. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 639.
(48) H. L. Schwartz. — *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 45.
(49) E. Segré. — *Experimental Nuclear Physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953, vol. **1**, p. 203.
(50) R. Serber et H. S. Snyder. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 152.
(51) M. Siegbahn. — *Spektroskopie des Röntgenstrahlen*, Berlin, 1931.
(52) Sizoo, Eykman et Groen. — *Physica*, 1936, **6**, 1057.
(53) A. Sommerfeld. — *Atombau und Spektrallinien*, Friedr. Vierweg und Sohn, Braunschweig, 1951, vol. **2**, chapitre VII.
(54) E. Stahel et P. Kipfer. — *Helv. Phys. Acta*, 1936, **9**, 492.
(55) E. Stahel et Guillissen. — *Journ. Phys. Rad.*, 1940, **8**, 12.
(56) N. Starfelt et N. L. Svantesson. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 708.
(57) C. S. Wang-Chang et R. D. Falkoff. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 365.
(58) J. Weneser. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1025.
(59) G. R. White. — National Bureau of Standards, Rapport n° 1003, 1952.
(60) C. S. Wu. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 481.

# RECHERCHES SUR LE COMPLEXE-TRANSITOIRE DANS LES PROCESSUS DE CHOCS EN ATOMISTIQUE [1]

Par Rose AYNARD

## SOMMAIRE



## PREMIÈRE PARTIE

### Le complexe-transitoire dans le choc triple des atomes (2H, Na).



(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, soutenue le 20 juin 1956.

bilan énergétique de Kaplan dans le cas du choc triple (2H, Na). — Calcul de la vitesse prise par un atome de sodium dans le choc triple (2H, Na).

## INTRODUCTION

### Le complexe-transitoire dans les chocs inélastiques microphysiques.

J'appelle *complexe-transitoire*, dans un choc microphysique, le rapprochement momentané des particules en présence et tendant à la formation d'une molécule soit stable soit instable ou, à la limite, sans formation de molécule.

Pour obtenir toutes les lois de sélection relatives aux chocs inélastiques intéressant ce complexe il est nécessaire de conjuguer les lois relatives aux particules en présence en ce qui concerne les intercombinaisons et les prohibitions avec celles relatives aux équilibres stables ou instables de tout complexe en tenant compte des lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.

Les probabilités de transitions seront déterminées par les lois statistiques habituelles que l'on exprime en particulier par les sections efficaces de chocs.

On peut dire qu'il y a choc élastique lorsqu'il y a conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement avant et après l'impact et lorsqu'il n'y a ni excitation ni décomposition des particules pendant le choc, c'est-à-dire lorsque l'énergie cédée est inférieure à celle requise dans l'excitation et la décomposition (y compris l'ionisation) de la particule choquée. A partir du seuil où ces grandeurs énergétiques sont égales les chocs sont inélastiques.

Pour ce seuil dit de résonance quantique les probabilités de transition sont maximum mais lorsque l'énergie fournie est supérieure à celle requise pour l'excitation ou la décomposition des particules, *la probabilité de transition correspondante est moindre et varie selon la nature de la particule envisagée.*

Lorsqu'on se trouve dans le spectre discontinu des niveaux, corollairement, la règle la plus importante est celle de résonance quantique entre les deux partenaires de chocs et, lorsqu'il y a résonance, l'*énergie cinétique finale est minimum.*

Cette loi se vérifie expérimentalement lorsqu'il y a choc avec rayonnement mais s'il y a réabsorption de l'énergie avant l'émission du rayonnement (par les états métastables ou par excitation d'atomes étrangers) les chocs qui se produisent dans le système considéré suivent des lois plus complexes.

La deuxième règle de sélection envisagée habituellement dans les chocs inélastiques est celle de conservation du spin total des partenaires de chocs avant et après l'impact mais on constate expérimentalement que cette règle se trouve souvent en défaut.

Quant aux probabilités de transition par chocs celles-ci sont déterminées théoriquement pour chaque atome ou molécule considérés par les lois d'intercombinaisons ou de prohibitions, c'est-à-dire par une section efficace de chocs. Mais pour les intensités émises ou absorbées par un ensemble d'atomes ou de molécules on doit envisager la population atomique ou moléculaire dans un volume donné.

On peut dire d'ailleurs que les lois de résonance quantique et du spin total sont insuffisantes pour expliciter toutes les réactions de choc car le problème des chocs inélastiques dépend essentiellement de la *nature du complexe-transitoire formé au moment du choc.*

On connaît par l'expérience et par le bilan énergétique certains résultats relatifs au complexe-transitoire dans les chocs. Ainsi on peut constater que les lois d'intercombinaison ou de prohibition ne tiennent qu'avec une approximation de moins en moins stricte pour les atomes à grand nombre de charge ou les molécules complexes. Il est certain que les lois relatives aux processus des chocs inélastiques ne renseignent pas sur la nature du complexe-transitoire et sur le taux de l'énergie fournie et dissipée avant et après le choc et en particulier sur les probabilités de transition. Il semble que des considérations thermodynamiques microphysiques fondées sur l'idée de complexe-transitoire renseigneraient davantage sur les résultats du bilan énergétique du choc : on sait par exemple qu'une réaction chimique entre un atome et une molécule peut être facilitée lorsque l'atome est excité, l'énergie fournie par ce dernier étant nécessaire pour que la réaction ait lieu. On sait aussi que la présence de gaz étranger dans une réaction de choc peut annuler leur effet par extinction de la résonance ou par effet de dilution ; on sait aussi que la pression ou la présence d'atomes de poids atomiques élevés peuvent contribuer à former des molécules transitoires entre des corps ne donnant pas ordinairement de combinaisons stables et que la possibilité d'altération du spin total augmente avec le numéro atomique et la multiplicité des niveaux.

On peut considérer que la lumière du ciel nocturne qu'on attribuait autrefois à des chocs triples est due à des chocs doubles si à l'altitude des couches luminescentes l'atmosphère est trop raréfiée pour que les chocs triples interviennent.

On peut aussi citer la particularité du cas du choc triple où le troisième corps joue en général un rôle singulier, par exemple, en absorbant l'énergie abandonnée par les deux autres.

Ces quelques exemples qu'on pourrait multiplier sont une illustration du rôle que joue le complexe-transitoire dans les chocs inélastiques et montrent que la répartition de l'énergie utilisée après le choc peut

être différente non seulement selon l'état et l'équilibre de la matière mais aussi selon sa nature et la distribution thermique des molécules dans l'état considéré, c'est-à-dire selon sa population.

## Généralités.

La notion de rayonnement atomique provoqué par transfert d'activation appelée « fluorescence sensibilisée ou induite » par Cario et Franck avait été introduite en France par Jean Perrin après les premières suggestions émises par Klein et Rosseland en 1911 confirmées par leurs propres expériences comme par celles de Cario et Franck et de Francis Perrin une dizaine d'années plus tard.

On sait qu'un atome peut être activé de diverses façons : soit par absorption d'un photon (ex. : $Na(3S) + h\nu \rightarrow Na(3P)$) ; soit par élévation de température (par choc atomique ou moléculaire) ; soit par chocs électroniques ; soit par réaction chimique (ex. : $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl^*$).

La désactivation d'un atome peut se faire également de différentes façons : soit par émission de radiation ; soit en cédant son énergie d'activation à d'autres atomes ou molécules (par ex. : dans l'expérience bien connue de Cario et Franck il y a transfert d'activation d'un atome Hg excité par la radiation 2 537 Å sur un atome Tl qui émet alors la raie verte 5 350 Å) ; soit par dissociation d'une molécule choquée (ex. : autre expérience de Cario et Franck : $H_2 + Hg(6^3P_1)$ (excité par 2 537 Å) $\rightarrow Hg(6^1S_0) + 2H$ ce qui peut conduire à une réaction chimique : $N_2 + 3H_2 + Hg(6^3P_1)$ (excité par 2 537 Å) $\rightarrow Hg(6^1S_0) + 2N + 6H \rightarrow Hg(6^1S_0) + 2NH_3$) ; soit par chocs des atomes excités avec d'autres atomes ou molécules qui prennent l'énergie libérée sous forme d'énergie cinétique.

On peut citer également les expériences de Wood, Dunoyer, Stark, Franck, Gayler, Beutler et Josephy, Lenz, Pringsheim, Cario, Klein et Rosseland, etc., qui illustrent ces principes et ces procédés d'activation et de désactivation atomiques.

Mais les règles de sélection établissant la probabilité de désactivation des atomes par chocs avec émission lumineuse sont mal connues et c'est ce que je me propose d'étudier ici.

## Les chocs doubles.

*Chocs du premier type.* — On sait que dans une activation par chocs dits de première espèce on a d'une part comme projectile soit un électron rapide, soit un atome normal possédant une certaine énergie cinétique et d'autre part comme cible soit un atome normal, soit un atome

excité. Ces chocs conduisent à une excitation plus grande de l'atome choqué et à une diminution de la vitesse du projectile.

Soit A l'état normal de la cible, $A^*$ un état excité, $A^{**}$ un état supérieur (par exemple métastable) ; soit $\vec{e}$ un électron rapide et $e$ un électron lent.

Les chocs de première espèce correspondent donc aux schémas suivants :

$$I_1 \begin{cases} A + \vec{e} \rightarrow A^* + e \\ A^* + \vec{e} \rightarrow A^{**} + e \end{cases}$$

On peut avoir aussi deux atomes A et B en présence :

$$I_2 \begin{cases} A + \vec{B} \rightarrow A^* + B \\ A^* + \vec{B} \rightarrow A^{**} + B \end{cases}$$

Klein et Rosseland ont étudié en 1921 le processus inverse qu'ils ont appelé choc de deuxième espèce dans lequel un électron lent ou un atome normal rencontre un atome excité ce qui aboutit à la désactivation de l'atome avec transfert de son énergie à l'électron qui devient rapide ou à l'atome normal qui acquiert une énergie cinétique. On peut donc avoir des chocs de seconde espèce selon les schémas suivants :

$$II_1 \begin{cases} A^* + e \rightarrow A^* + \vec{e} \\ A^{**} + e \rightarrow A + \vec{e} \end{cases}$$

$$II_2 \begin{cases} A^* + B \rightarrow A + \vec{B} \\ A^{**} + B \rightarrow A^* + \vec{B} \end{cases}$$

On peut décrire, par des processus analogues de première ou de seconde espèce, l'absorption ou l'émission des photons. On pourrait avoir aussi théoriquement :

$$A^2 + h\nu \rightarrow 2\vec{A}$$

où l'énergie en excès après la dissociation serait prise par les atomes sous forme d'énergie de translation mais ces dernières réactions sont plus rares (ex. : $HI + h\nu \rightarrow \vec{H} + \vec{I}$).

***Chocs du deuxième type.*** — Outre le renversement exact des chocs de première espèce on peut avoir d'autres processus de chocs de seconde espèce tels qu'une particule quelconque cède son énergie d'excitation à son partenaire de choc :

$$III \begin{cases} A^* + B \rightarrow A + B^* & \text{(Klein et Rosseland)} \\ A^+ + B \rightarrow A + B^+ & \\ A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^- & \end{cases} \text{(Duffenback et Thomson)}$$

$A^+$ et $B^+$ étant des atomes ionisés. Dans la dernière réaction $e^-$ est un électron libre résidu de la réaction.

Klein et Rosseland ont défini la probabilité d'un choc de seconde espèce comme le rapport du nombre de chocs de seconde espèce au nombre total de chocs. On admet que cette probabilité est d'autant plus grande que la différence entre les énergies du système des particules en présence avant et après le choc est plus petite. A l'équilibre thermique, les populations de tous les états étant stationnaires les nombres des chocs de première et de seconde espèce par unité de temps sont égaux (par exemple les nombres de chocs $I_1$ et $II_1$ ou $I_2$ et $II_2$).

Dans le cas de III ce sont des chocs inverses de seconde espèce qui établissent l'équilibre statistique. Ainsi pour la réaction : Ar (métastable) + Hg → Ar + Hg* on a une probabilité plus grande que pour Ne (métastable) + Hg → Ne + Hg* car il y a moins de différence entre les énergies d'excitation de Ar et de Hg qu'entre celles de Ne et de Hg. On admet donc que les transferts d'énergie les plus probables sont ceux *où il n'y a pas ou peu d'énergie convertie en énergie de translation*.

Ce cas se trouve réalisé lorsque l'énergie nécessaire à l'excitation et celle qui lui est fournie sont sensiblement égales. On dit qu'il y a résonance ou résonance quantique. Le développement de ce principe a été fait par divers auteurs soit au moyen de la mécanique classique soit par la mécanique quantique et ondulatoire. Citons Nordheim et Carelli ; Kallmann et London ; Morse et Stückelberg ; Landau, London et Morse.

L'expérience de Beutler et Josephy (1929) sur le mélange de vapeurs de Na et de Hg excité par la radiation de résonance $\lambda = 2\,537$ Å illustre cette hypothèse.

Tous calculs faits on obtient une forte excitation sélective de la vapeur de sodium où la distance du niveau $9^2S$ au niveau fondamental $3^2S$ ne diffère que de 0,02 V de la distance du niveau $6^3P_1$ du Hg au niveau fondamental (4,85 V). Les autres transitions sont plus faibles, ce qui confirmerait le principe de résonance comme première règle de sélection valable pour les échanges énergétiques.

Le rayonnement de fréquence $\nu$ ($h\nu = E_1 - E_0$) est attribuable formellement à un résonateur équivalent de même fréquence. Par suite, si deux atomes de même fréquence sont en présence, ils vont se coupler comme dans la théorie classique et, si l'un est excité, cette excitation sera transmise à l'autre « d'autant plus fortement que les fréquences des deux atomes concordent mieux » (Beutler et Josephy, *Z. für Phys.*, 1929, **53**, 767).

On observe également que des niveaux énergétiques voisins peuvent être excités par ce processus, la différence de deux niveaux pouvant être retrouvée sous forme d'énergie de translation. Ainsi, lorsque la raie $D_1$ a été absorbée par de la vapeur de sodium à pression moyenne, la raie $D_2$ est observable par émission (W. Lochte Holtgreven, 1928).

Les expériences de fluorescence de résonance de Pringsheim confirment également ce principe. Il résulte donc que l'énergie cinétique prise par désactivation est d'autant plus petite que les transitions sont plus nombreuses et la section efficace plus grande (Franck, *Naturwiss.*, 1926, **14**, 211) mais cela ne peut être néanmoins prouvé formellement car l'intensité des raies peut être modifiée en partie par réabsorption du rayonnement et par chocs ultérieurs de seconde espèce. Cette énergie de translation a été parfois mise en évidence mettant dans certains cas le principe de résonance en défaut, mais pour d'autres échanges énergétiques comme on le verra plus loin.

On peut résumer tous ces faits dans les principes suivants (relatifs aux chocs de première et seconde espèce exactement inverses l'un de l'autre ou chocs du premier type).

1° Les processus des chocs de seconde espèce sont l'inverse de ceux qui se produisent dans les chocs de première espèce au point de vue des vitesses acquises et cédées et selon le principe admis de micro-réversibilité (1).

2° Dans les chocs de première espèce comme dans ceux de seconde espèce, l'atome de choc ne perd jamais son énergie sous forme de photon.

3° L'atome choqué peut, seul, émettre secondairement une radiation en se désactivant (III, première transformation).

On peut donc tirer la conclusion de principe suivante pour les cas de chocs doubles exactement réversibles :

Si on considère l'électron ou l'atome de choc — c'est-à-dire le corps ayant la plus grande énergie des deux corps en présence — comme la source d'énergie :

1° Dans le cas d'un choc de première espèce il y a diminution de l'énergie de la source.

2° Dans le cas d'un choc de seconde espèce, augmentation de l'énergie de la source — car c'est bien le corps de plus grande énergie qui en reçoit au détriment de celui dont l'énergie est moindre.

(1) Je rappelle le principe de micro-réversibilité ou de réversibilité microscopique : « à tout processus microscopique correspond un processus inverse ». Bridgman (1925) et Tolman (1927) ont discuté la validité de ce principe. Le seul cas où celui-ci se trouve en défaut est celui où les forces extérieures contiennent des fonctions impaires de la vitesse (champ magnétique uniforme par exemple). Mais dans le cas du choc de deux atomes de vitesses $v_1$ et $v_2$ avant le choc et $v_3$ et $v_4$ après le choc on peut faire correspondre les vitesses $-v_3$ et $v_4$ avant le choc et $-v_1$ et $-v_2$ après le choc. Les chocs de deuxième espèce ont été — historiquement — déduits de ce principe avant que l'expérience ne les confirme.

Ces conclusions peuvent alors s'énoncer sous la forme suivante :

Les processus des chocs de première et de seconde espèce sont une conséquence :

*a*) du principe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sur le plan microphysique ;

*b*) du principe de micro-réversibilité ;

*c*) des principes de sélection s'il y a émission ou absorption du rayonnement ;

et dépendent :

*d*) des populations atomiques avant et après le choc ;

*e*) de la nature des particules en présence comme on le verra plus loin.

***Conséquences expérimentales.*** — *a*) On peut entretenir des tubes d'éclairage au néon, à l'argon, etc., avec des arcs à bas voltage grâce aux chocs de seconde espèce qui ramènent les atomes au niveau énergétique à partir duquel ils rayonnent.

*b*) On peut expliquer de même l'émission de raies de longueur d'onde inférieure à 2 537 Å dans l'expérience de Franck et Cario sur le mélange des vapeurs Hg, Tl à 800° C.

## Le choc triple.

Wood a constaté que l'hydrogène est complètement dissocié par une décharge électrique maintenue dans un tube assez long (150 cm).

Cette proposition est facile à vérifier car les bandes que l'on peut voir au début de la décharge disparaissent totalement lorsque le régime est établi pour faire place aux raies de Balmer seules et, d'autre part, les propriétés du gaz dans le tube de Wood montrent que l'hydrogène atomique est l'agent actif.

La vie moyenne de l'hydrogène atomique — qui dépend évidemment des conditions expérimentales — est de l'ordre de 1/10 de seconde environ dans les conditions réalisées ici (1). On interprète cette vie longue des atomes d'hydrogène en considérant : *a*) que les états de vibration d'une molécule homopolaire (incapable de rayonner) sont métastables (2) et *b*) qu'inversement deux atomes ne peuvent se recombiner spontanément pour former une molécule.

(1) D'après Bonhöffer la durée de vie de l'hydrogène atomique dans ses conditions expérimentales était de 0,3 seconde environ. D'après ce que j'ai pu évaluer moi-même au cours de mes expériences cette durée de vie devait être un peu inférieure au 1/10 de seconde.

(2) Voir Birge et Sponer.

Un troisième corps doit donc être présent et pouvant absorber l'énergie de recombinaison sous forme d'excitation qu'il perd ensuite en émettant un photon. C'est ce qu'on appelle le choc triple (1). Le choc triple peut être considéré comme un choc de seconde espèce mais comme un cas très particulier. C'est un processus d'activation par transfert d'énergie d'un système de corps à un autre où la troisième particule joue le rôle de récepteur d'énergie en surplus. L'énergie abandonnée par le système est alors utilisée par la troisième particule qui devient capable de rayonner secondairement par exemple ou de dissiper cette énergie d'autre façon.

On sait qu'à l'équilibre thermique un système a autant de chocs doubles de première et de seconde espèce. C'est là même une évidence s'il y a équilibre thermique donc réversibilité des échanges énergétiques puisque ces deux notions sont inséparables. Par exemple lorsqu'on a le processus $A^* + B \rightarrow A + B +$ énergie cinétique on a aussi $A + B$ + énergie cinétique $\rightarrow A^* + B$.

Il est bien certain qu'à l'équilibre thermique on a toujours réversibilité donc micro-réversibilité.

Dans le cas du choc triple on peut considérer par exemple la recombinaison de deux atomes (A, A *bis*) semblables avec transfert d'activation à un troisième (B) qui, après avoir été excité, rayonne cette énergie. On peut imaginer par suite que la réaction inverse ait lieu : absorption d'un photon par B qui s'excite et qui, au moment du choc avec la molécule (A, A *bis*), dissocie les deux atomes par choc triple et revient à l'état normal. Il y a en ce cas équilibre thermique et micro-réversibilité mais, s'il y a réabsorption de l'énergie d'excitation du troisième corps pour la réaction inverse, il y a absorption d'un photon. Par contre si l'on n'est pas à l'équilibre thermique il peut y avoir en définitive émission de photons sans que le principe de micro-réversibilité soit en défaut. C'est le cas du choc triple avec rayonnement où les photons ne sont pas réabsorbés ou ne le sont qu'en partie. Les populations atomiques ne sont pas stationnaires et il y a flux d'énergie vers l'extérieur.

Le cas du choc triple avec émission lumineuse est néanmoins le plus important expérimentalement bien qu'on ne puisse observer ce phénomène qu'en dehors de l'équilibre thermique.

On peut alors énoncer les conclusions de principe suivantes :

*a*) dans le choc triple avec émission lumineuse secondaire, le système n'est pas à l'équilibre thermique et il n'y a pas réversibilité thermodynamique dans l'ensemble du système de chocs, mais il y a toujours réversibilité micro-physique ;

(1) Voir Mohler, Birge et Sponer, Bonhöffer, Kaplan, etc.

*b*) dans le cas du choc triple sans rayonnement le système peut être à l'équilibre thermique et obéit tant au principe de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement qu'à celui de micro-réversibilité.

Dans le cas du choc triple avec rayonnement *l'état d'équilibre du système de chocs est instable puisqu'il n'est pas à l'équilibre thermique.* On peut concevoir ainsi la raison de l'instabilité de l'état du gaz dans les conditions de chocs triples avec rayonnement lesquels ne se trouvent réalisés que dans des conditions physiques étroitement déterminées comme on le verra plus loin.

## Fluorescence par choc triple.

Pour étudier ces phénomènes de radiations émises secondairement après transfert d'activation, j'ai repris les expériences de Bonhöffer (1925) et de Mohler (1927). Ce dernier a donné une classification de l'excitation des spectres de vapeurs métalliques sensibilisées par l'hydrogène atomique dont Kaplan a interprété les résultats en 1928. Ces auteurs montrent comment la recombinaison de deux atomes d'hydrogène avec formation de la molécule $H_2$ dans un certain état de vibration $v$ exige la présence d'un troisième corps. On sait d'ailleurs qu'un choc double ne pourrait suffire pour former une molécule car les états de vibration dus à ce choc seraient trop élevés pour permettre à la molécule de demeurer stable, ceux-ci étant dans ce cas plus élevés que l'énergie de dissociation de la molécule. La présence d'un troisième corps est donc nécessaire pour absorber une part de cette énergie de telle façon que la molécule puisse demeurer stable dans un état de vibration de quelques quanta.

Cette énergie de recombinaison de la molécule $H_2$ pour le cas en question est alors absorbée par le troisième corps — un atome métallique — et lui donne la possibilité de rayonner. La probabilité du phénomène est maximum si l'énergie requise par l'atome pour son excitation est égale à celle qui lui est fournie par la recombinaison, compte tenu de l'énergie de vibration résiduelle de la molécule, conformément au principe de résonance quantique, qui prévaut en ce cas-là. Ce troisième corps agit donc comme catalyseur de la réaction.

Pour une méthode d'investigation des réactions de choc a partir du complexe-transitoire. — Il y aurait intérêt à envisager le rôle du complexe-transitoire dans les réactions de choc pour définir à partir de sa nature et de sa population (compte tenu des lois en usage dans les chocs) l'énergie utilisable optimum après une telle réaction.

Pour une classification des chocs triples sur cette base. — I. *Chocs triples avec forte affinité* de deux des trois particules entre elles et formation d'une molécule stable.

II. *Chocs triples avec faible affinité* des particules entre elles et formation d'une molécule instable ou, à la limite, sans formation d'aucune molécule (par exemple trois atomes différents).

Dans ces deux cas les formes des surfaces de potentiel de Polanyi et Eyring sont différentes surtout en ce qui concerne l'état final.

On peut remarquer que l'affinité plus ou moins grande des particules à se recombiner au moment du choc dans un cas comme dans l'autre est toujours positive, c'est-à-dire qu'il est toujours nécessaire d'avoir de l'énergie disponible pour que la réaction ait lieu. Comme on est hors de l'équilibre thermodynamique et comme il s'agit de phénomènes quasi individuels, les questions d'entropie ne peuvent pas se poser et l'on peut confondre les énergies libres et les énergies et il est possible de mesurer l'affinité par le nombre d'électrons-volts libérés par la réaction.

Cas I : Choc triple avec forte affinité de deux des trois particules. — C'est le cas qui m'occupe ici des atomes de sodium dans une atmosphère d'hydrogène. Le cas du choc triple avec rayonnement provient le plus souvent de la formation d'une molécule stable et transfert d'activation avec résonance quantique : c'est le cas le plus intéressant expérimentalement du choc triple.

Cas II : Exemples de chocs triples avec faible affinité des particules en présence. — Dans une première expérience Takamine en 1939 excite le deuxième système négatif de la molécule d'azote $N_2^+$ dans l'hélium par le choc de seconde espèce suivant : $He^+ + N_2 \rightarrow H_e + N^+_{2\,B'v'=8}$.

Le potentiel d'ionisation de $H_e^+$ est 24,46 V et le bilan énergétique pour $N_2$ tombant de B′ à X (du niveau $v' = 8$ au niveau $v = 0$) est de 24,37 V ce qui aboutit à une résonance à 0,09 V puis de tout le système négatif.

Mais lorsque Takamine excite $N_2$ dans le néon l'échange d'énergie est plus complexe et il obtient le bilan suivant :

Potentiel d'ionisation de $Ne = 21{,}5$ V qui est déjà inférieur au premier niveau $B'_{v'=0} + 22{,}32$ V ; or les deux transitions $B'_{v'=5} \rightarrow X = 23{,}63$ V et $B'_{v'=6} \rightarrow X = 23{,}88$ V sont les deux raies les plus intenses dans le spectre bien *qu'il n'y ait pas résonance* (si on ne fait intervenir qu'un transfert par chocs doubles comme dans la réaction de $N_2$ dans l'hélium).

Pour expliciter l'émission de ces raies, Takamine fait intervenir une réaction de choc triple telle que : $Ne^+ + N_2 + N^{\cdot}_{2_D} \rightarrow Ne + N^+_{2_{B'v'=5}} + N_{4S}$.

Il propose alors l'explication suivante : l'ion $Ne^+$ et l'atome d'azote excité au niveau $^2D$ cèdent tous deux leur énergie à la molécule d'azote et la portent au niveau $v' = 5$ et 6 par résonance car on a ainsi le bilan

énergétique tel que : $Ne^+ = 21,5$ + énergie du niveau $^2D = 2,4$ ; la somme est donc égale à 23,9 V qui peut résonner, dit Takamine, avec 23,63 V et 23,88 V.

La différence énergétique étant de 0,02 V entre l'énergie fournie et requise pour l'émission de la raie $B'_{v'=6} \rightarrow X$, il y a résonance aiguë et cette transition peut être intense dans le spectre. Mais l'émission intense de la raie $B'_{v'=5} \rightarrow X$ doit s'interpréter autrement car une différence énergétique de 0,27 ne peut expliquer un état de résonance aiguë.

La seconde règle de sélection relative au transfert d'énergie entre des particules lors d'un choc énonce que les échanges d'énergie pour lesquels le spin électronique total de deux atomes ne subit aucune variation au cours du choc sont ceux de probabilité la plus élevée (règle de Wigner).

On devrait donc avoir pour la réaction $Ne^+_{2p} + Cu^{\cdot}_{2S} \rightarrow Cu^+_{exc} + Ne_{3P}$ une émission plus intense pour l'état de triplets (puisque le spin total est conservé pour cet état de Ne), or on constate expérimentalement que les raies les plus intenses sont émises pour des états singulets (J. Janin).

Par contre on constate que les règles de Wigner et Winans (soit celle du spin total, soit celle du moment angulaire total) s'appliquent davantage lorsqu'on a affaire à la formation d'une molécule instable au moment du choc d'après Krönig et Janin.

Dans ce cas il y a bien faible affinité entre les particules en présence mais avec transfert de charge, ce qui paraît confirmer que lorsqu'il y a formation de complexe-transitoire, c'est-à-dire d'une molécule instable le principe de résonance quantique ne prévaut pas.

Par ailleurs J. Janin montre que la résultante du moment angulaire total des particules en présence ne peut se conserver d'une façon générale pendant les échanges d'énergie et n'a de signification physique que lorsque le champ internucléaire est peu intense lors de l'approche des atomes. On peut constater également expérimentalement que lorsque les énergies potentielles des deux systèmes sont voisines le transfert d'activation pour une plus grande distance des noyaux est le plus probable (J. Janin) ce qui conduirait à prouver la validité du principe de résonance dans le cas d'une forte affinité des particules entre elles et la formation d'une molécule stable.

On peut donc conclure que la plus ou moins grande affinité des particules entre elles soit lors de la formation d'une molécule stable (normale) ou instable (complexe-transitoire) permettra de distinguer expérimentalement les deux cas courants de chocs triples.

On peut remarquer également que lors du choc triple la troisième particule permet d'individualiser davantage le rôle des partenaires en présence dans les processus de choc, c'est-à-dire de faire une discrimination entre les trois particules tandis que dans les chocs doubles deuxième type (III) le rôle des deux corps est en quelque sorte inter-

changeable et dans le cas des chocs de première et de seconde espèce les rôles sont réciproques.

Cette singularité de la troisième particule dans le choc triple peut présenter un intérêt dans l'évaluation des probabilités de transition et du coefficient de recombinaison et peut par extension donner une idée de la pression nécessaire pour obtenir un choc triple déterminé.

Critique expérimentale du bilan énergétique de Kaplan dans le cas du choc triple (2H, Na). — Dans les expériences de Bonhöffer et de Mohler sur la fluorescence sensibilisée des vapeurs métalliques par l'hydrogène atomique, on pourrait conclure que le principe de résonance se trouve en défaut car la valeur admise actuellement pour l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène n'est plus celle adoptée par ces auteurs et les coïncidences du tableau de résonance de Kaplan disparaissent, mais si on veut admettre cependant que l'application de ce principe est valable dans le cas d'affinité des particules en présence à former une molécule stable il faut dans ce cas chercher où se disperse l'excès d'énergie libérée par la recombinaison de la molécule d'hydrogène sur l'énergie d'excitation de l'atome métallique.

La valeur du seuil d'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène admise par Kaplan était 4,34 eV en 1928. Les tables de Sponer donnaient par la suite exactement 4,454 eV, valeur que j'avais admise en 1939 avec J. Cabannes. Gaydon a refait ce calcul en 1947 et on admet actuellement 4,476 eV (Herzberg, 1950).

Dans le tableau de Kaplan ci-contre (tableau I) l'énergie fournie par

Tableau I

*Bilan d'énergie dans le cas du choc triple d'atomes de* H *et métalliques selon Kaplan.*

| | Transitions en Å | Energie fournie par la molécule $H_2$ $E_d - E_v$ (eV) | Energie requise pour l'excitation du métal $E_x$ (eV) | Acuité de la résonance (eV) | Intensité de la raie |
|---|---|---|---|---|---|
| | — | — | — | — | — |
| Na. . | 5 890 | 2,06 | 2,09 | — 0,03 | Forte |
| Cd. . | 3 261 | 3,83 | 3,78 | + 0,05 | » |
| K. . | 7 665 | 1,68 | 1,61 | + 0,07 | Faible |
| Tl. . | 5 350 | 3,34 | 3,26 | + 0,08 | Absente |
| Na. . | 3 302 | 3,83 | 3,70 | + 0,13 | » |
| K. . | 4 044 | 2,87 | 3,00 | — 0,13 | » |
| Mg. . | 4 571 | 2,87 | 2,70 | + 0,17 | » |
| Zn. . | 3 076 | 3,83 | 4,01 | — 0,18 | » |
| Na. . | 6 183 | 3,83 | 3,60 | + 0,23 | » |

la recombinaison des deux atomes d'hydrogène, moins l'énergie de vibration de la molécule à l'état $v = 5$ est : $E_d - E_{v=5} = 2{,}06$ eV ; tandis que la valeur admise par Kaplan pour l'énergie requise par le sodium pour émettre la raie 5 890 Å est de 2,09 eV. La différence est donc de — 0,03 eV, c'est-à-dire une résonance aiguë et c'est conformément à l'acuité de cette résonance, que Kaplan classe l'intensité des raies émises pour les différents métaux qu'il étudie dans les mêmes conditions. Ayant recalculé l'énergie $E_d - E_v$ d'après les récentes données (dernière partie de cet exposé) j'ai trouvé moi-même 0,084 eV. D'autre part, j'ai obtenu expérimentalement l'émission du doublet jaune du sodium par choc triple comme on le verra dans la deuxième partie de ce mémoire. On peut remarquer également qu'à partir d'une résonance à 0,08 eV près, Bonhöffer n'observe déjà plus d'émission de raies métalliques.

J'observe également la raie 3 302-3 du Na qui correspond (d'après les données récentes) à une résonance à 0,23 eV près, tandis que Bonhöffer ne l'observe pas et donne une résonance à + 0,13 eV.

On voit que les non-observances du tableau de Kaplan ne s'expliquent pas non plus. Ce qui conduit à penser qu'on pourrait justifier l'hypothèse de la résonance quantique en ajoutant les énergies de rotation de la molécule d'hydrogène (lors du choc) dans le bilan énergétique de la réaction — ce qui paraît plausible comme on le verra ci-après.

Calcul de la vitesse prise par un atome de sodium dans le choc triple (2H, Na). — A titre de contrôle des hypothèses proposées on pourrait supposer que le processus puisse être autre, soit : l'excédent d'énergie qui ne permet pas de réaliser la résonance entre l'énergie cédée par la recombinaison des atomes d'hydrogène à un certain niveau de vibration et celle requise par les atomes de sodium pour avoir la possibilité de rayonner, pourrait se retrouver sous forme d'énergie de translation.

J'ai voulu vérifier expérimentalement cette hypothèse. Pour ce faire, j'ai utilisé un étalon Perot et Fabry et ai calculé l'écart des lames correspondantes.

D'après mes calculs (chap. IV) on verra que la différence entre l'énergie fournie par $H_2$ (2,186 eV) et l'énergie requise par Na 5 890-6 (2,102 eV) lors d'un choc triple est de 0,084 eV. C'est cet excès d'énergie qui pourrait se dissiper en énergie de translation et se répartir entre l'atome Na et la molécule $H_2$. Il y a donc conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Soit $(m_1, v_1)$ pour le sodium et $(m_2, v_2)$ pour la molécule d'hydrogène on trouve ($v_1 = 2{,}44 \cdot 10^4$). C'est la vitesse prise par l'atome de sodium lors du choc. Mais il est nécessaire de tenir compte également de la vitesse d'agitation thermique à la température à laquelle on a effectué l'expérience. Soit $t = 380°$ C $= 650°$ K environ. Soit $v_0$ la vitesse d'agitation thermique.

On obtient pour le gaz de sodium (monoatomique) : $v_0 = (3\,KT/m)^{1/2} = 8{,}34 \cdot 10^4$ et pour la vitesse totale prise par l'atome Na dans le choc triple : $v = (v_0^2 + v_1^2)^{1/2} = 8{,}69 \cdot 10^4$. On a par suite l'élargissement dû à l'effet Doppler : $d\lambda/\lambda = 2v/c = 0{,}58 \cdot 10^{-5}$.

Pour que les anneaux se brouillent on obtient pour l'ordre d'interférence : $p = 10^5/1{,}16 = 2e/\lambda$ et pour $\lambda = 5\,890$ Å, $e = 2{,}58$ cm. Mais les difficultés de cette mesure ne permettent pas de trancher la question par l'expérience (1), et pour les raisons théoriques mentionnées plus haut il est probable que l'excès d'énergie due au choc triple devrait être pris par la mise en rotation de la molécule d'hydrogène formée par ce choc. Les calculs relatifs au bilan énergétique de cette expérience ont été développés dans la quatrième partie de cet exposé.

Il y a donc à démontrer dans le cas de l'expérience qui m'occupe : *a*) la validité du phénomène de fluorescence par chocs triples des atomes (2H, Na) ; *b*) la nécessité de la règle de sélection envisagée pour le processus de cette transformation (principe de résonance quantique) ; *c*) le bilan énergétique de la réaction : $2H + Na(^3S) \rightarrow H_2 + Na(^3P) \rightarrow Na(^3S) + h\nu$.

## DEUXIÈME PARTIE

## Techniques et expériences.

I. — Réglages.

II. — Essais de débit et de pression.

III. — Simplification technique de l'expérience (2H, Na). — Vérification des phénomènes au phosphoroscope. — Interprétation et discussion des résultats observés.

IV. — Essai de phosphorescence du sodium dans les gaz rares. — Interprétation et parallélisme des phénomènes observés.

(1) L'expérience en question consisterait : d'une part à faire une mesure d'anneaux dans le champ électrique et, dans les mêmes conditions, hors du champ électrique ; or, les anneaux s'élargissant sous l'effet de la température d'une part et, d'autre part, si on peut éliminer le champ électrique par stroboscopie du phénomène comme je l'ai fait lors de cette mesure, on ne peut par ailleurs éliminer les chocs qui se produisent en toutes conditions et surajoutent leur effet dans les conditions expérimentales employées qui doivent être identiques dans cas comme dans l'autre si on veut en comparer les résultats.

## Réglages.

J'ai d'abord réalisé un montage analogue à celui de Bonhöffer et Mohler (fig. 1). Dans un tube AB de 1,50 m de longueur et de 1,5 cm de diamètre, j'ai établi une décharge électrique tandis qu'un courant d'hydrogène moléculaire arrivait à l'une des extrémités du tube. J'ai

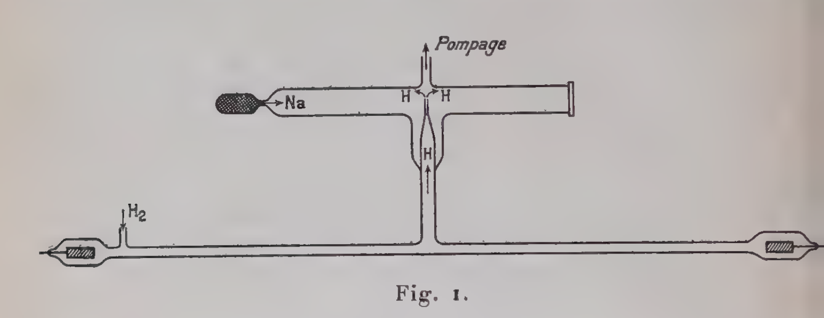



Fig. 1.

pu vérifier au moyen d'un « spectroscope de poche » que cette dissociation était totale au centre du tube par le fait que seules les raies de Balmer étaient visibles. Une fois dissocié, l'hydrogène actif passe dans une chambre de mélange C, aspiré par une série de pompes primaires et secondaires (pompe primaire à palettes, pompes secondaires à mercure et à huile). Le tube qui pénètre dans la chambre C se termine par une pointe effilée atteignant le centre de la chambre : c'est dans cette région où les recombinaisons des atomes d'hydrogène sur les parois sont peu fréquentes que j'ai fait l'observation. Le sodium que j'avais distillé préalablement par divers procédés était introduit dans la chambre C et chauffé par un four électrique à la température de 350°-380° environ. Les atomes de sodium et d'hydrogène se trouvaient brassés par suite de l'aspiration des pompes. L'hydrogène, fourni en bouteilles et détendu, arrivait dans le tube à décharge sous basse pression ; un transformateur de 4 kVA (110 V au primaire ; 800 V au secondaire) était utilisé pour la décharge.

***Précautions pré-expérimentales : Dégazage des électrodes.*** — Pour dégazer sous vide les électrodes du tube de pyrex AB il est nécessaire de les porter au rouge par haute fréquence, seul procédé permettant d'éviter le ramollissement du verre pendant le dégazage. J'ai donc monté un éclateur à étincelles et utilisé la technique de Ribaud pour le chauffage par induction, avec une self de chauffage dans le circuit secondaire du transformateur déjà utilisé et un condensateur de 0,1 μ en dérivation. Je règle ensuite les pointes de l'éclateur pour 200 étin

celles par seconde et 20 décharges par tour au maximum (soit 4 étincelles par période du secteur). Le régime qu'on doit avoir est donc de 10 tours par seconde (600 tours/minute) ce qui est une vitesse moyenne suffisante.

***Nature des électrodes et dégazage en haute fréquence.*** — Après avoir essayé divers métaux tels que l'aluminium, le tungstène, le nickel et le fer, j'ai choisi le tantale et le molybdène comme matériaux de constitution des électrodes du tube à décharge à cause des caractéristiques intéressantes de ces métaux, soit : *a*) leurs points de fusion élevés (tantale : 2 798° C ; molybdène : 2 550° C) ; *b*) leur difficulté à se volatiliser. Le molybdène sert de tige aux électrodes de tantale.

La pulvérisation cathodique qui se produit pendant le dégazage et qui fait un dépôt visible sur le verre de l'ampoule ne dépasse pas le voisinage immédiat des électrodes mais il y a nécessité d'entourer celles-ci d'un tube de verre protecteur pour éviter l'amorçage d'arcs

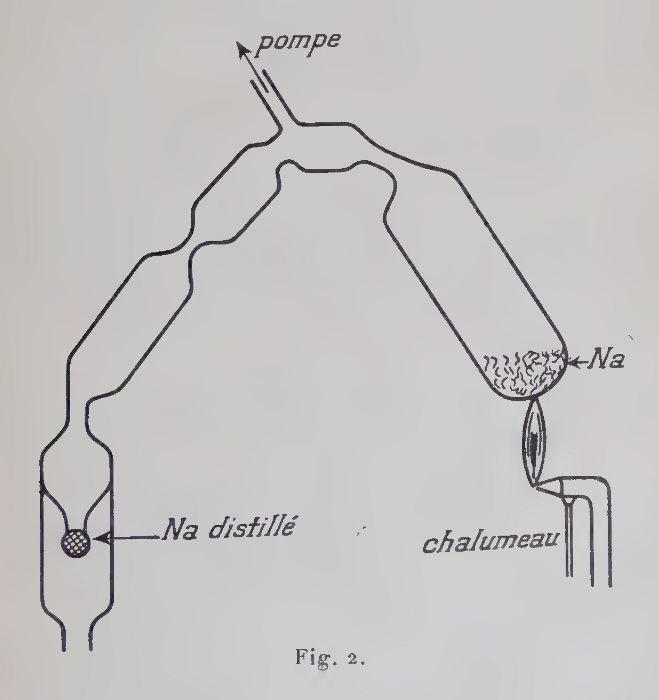



Fig. 2.

entre l'ampoule et l'électrode. Il est également nécessaire d'employer des électrodes cylindriques creuses pour obtenir un meilleur dégazage, les courants de Foucault n'atteignant pas le centre des électrodes pleines.

Le dégazage des électrodes a été fait ensuite sous vide avec le dispo-

sitif à haute fréquence décrit auparavant. Ce dégazage nécessite 30 A pour l'électrode de gauche, 20 A pour l'électrode de droite, celle-là ayant une spire de plus que l'autre, pour porter ces électrodes au rouge sombre pendant 1/4 d'heure.

***Distillation du sodium.*** — Pour distiller le sodium sous vide dans une capsule de verre fin j'ai adopté le dispositif de la figure 2 après différents essais de chauffage, soit au four électrique, soit au chalumeau dans différents modèles de tubes. La capsule de sodium distillé est séparée à la flamme du tube à distillation et soudée dans la chambre C à l'extrémité du tube en croix (fig. 1).

***Cassure de la capsule de sodium.*** — J'ai tenté ensuite divers procédés pour casser la capsule de sodium pur, sous vide, à l'intérieur du tube en croix, soit avec une pièce de fer doux conduite extérieurement par un aimant (mais le tube était trop étroit pour contenir une masse suffisante) ; soit par chauffage en haute fréquence, soit en chauffant progressivement l'étuve, soit par chauffage du tube au chalumeau. Mais je n'ai pas obtenu de résultat appréciable, soit parce que le procédé était insuffisant pour casser la capsule, soit parce que le sodium arrivait bouillant dans le tube et occasionnait des fêlures parfois irréparables. J'ai donc été amenée à faire la distillation du sodium dans le tube à expérience lui-même. D'ailleurs tout raffinement chimique s'est avéré superflu car la croûte d'oxyde résultant de la distillation collait aux parois et ne présentait pas d'inconvénients, ne se volatilisant pas. Une fluorescence verte était parfois visible, due aux impuretés (d'après Dunoyer), mais le pompage les éliminait facilement. Néanmoins ces essais préliminaires ont été utiles pour bien dégager le phénomène à étudier.

## Essais de pression et de débit.

J'ai pu constater lors de mes expériences sur la luminescence par chocs triples d'atomes (2H, Na) que ce phénomène ne peut être obtenu qu'à une pression bien déterminée du mélange d'hydrogène et de vapeur de sodium et de sorte qu'il y ait deux fois plus d'atomes d'hydrogène que d'atomes de sodium en présence. Si on veut obtenir l'émission lumineuse de façon continue, il faut donc régler avec soin l'aspiration des pompes et le courant d'hydrogène moléculaire.

La pression devait être voisine de 1/10 de millimètre de mercure (d'après les résultats de Bonhöffer) et maintenue à cette valeur par un débit constant.

Pour obtenir un débit régulier d'hydrogène sans effluve sous cette pression de 1/10 de millimètre de mercure dans le tube à décharge, j'ai essayé d'abord plusieurs osmo-régulateurs en palladium : un pre-

mier osmo-régulateur porté au rouge par une résistance chauffante ; un second osmo-régulateur à plus grand débit servant lui-même de résistance et permettant de le chauffer davantage mais ces essais n'ont pas donné de résultats appréciables.

Pour éviter de chauffer l'hydrogène, ce qui favorise les recombinaisons par chocs doubles avec quanta de rotations élevés sans émission de lumière (on sait aussi que les atomes d'hydrogène se recombinent moins vite sur les parois froides d'après Wood), j'ai procédé différemment en ne chauffant que la partie du tube en croix contenant le sodium et en détendant l'hydrogène soit par une rampe de capillaires en série, soit par un tube de section courante entre deux capillaires, soit par l'emploi d'un serpentin formé de capillaires et de tubes de section moyenne alternés, mais ces divers essais ne m'ont pas permis néanmoins d'obtenir 1/10 de millimètre de mercure à la sortie avec un débit régulier sans effluve. J'ai fait alors d'autres essais relatifs à l'écoulement de l'hydrogène soit au moyen d'un filtre en grès fritté, soit d'une bougie Chamberlain en employant dans les deux cas le mercure comme obturateur réglable mais la porosité de ces matériaux était ou trop grande pour l'hydrogène ou bien le débit était insuffisant. J'ai ensuite employé un robinet métallique industriel dit « à aiguille » mais celui-ci fuyait pour l'hydrogène ; j'ai tenté alors une technique déjà connue de réglage dit « par point médian » et comportant deux tubes étirés dont les pointes sont opposées et « en chicane ». Cette méthode était intéressante puisqu'elle permettait de détendre l'hydrogène, sans autre intermédiaire, de 150 kg de pression à 1 mm de mercure environ et aurait pu être poussée plus avant mais ne donnait qu'un réglage fluctuant et sans stabilité.

J'ai réalisé dans ces conditions expérimentales deux clichés avec la pression au voisinage proche de 1/10 de millimètre de mercure (voltage : 40 ; ampères : 6 ; 200 W sur le tube environ). On observe alors :

I. *Sodium froid.* — Le tube demeure noir au fond, seuls l'ajutage et le tube diffusent la lueur jaune du sodium. Pose 1/2 heure. On obtient les raies de Balmer sur le cliché et également le spectre moléculaire de l'hydrogène.

II. *Sodium chaud.* — Jusqu'à 250° C le tube demeure noir au fond ; à partir de 250° C *une lueur diffuse jaune* apparaît à partir du fond du tube en croix ; on monte jusqu'à 375° C ; en fin d'expérience la température était légèrement redescendue (367° C). La pose a duré 1/2 heure. Je n'ai constaté aucun effluve pendant toute la durée de la pose.

J'ai recommencé cette expérience qui paraissait concluante un très grand nombre de fois bien qu'elle entraînait chaque fois une réalisation difficile et de grandes difficultés techniques. Cette expérience demandait une mise au point continuelle et était arrêtée si fréquemment par les complications du montage que, la simplifier, s'est avéré peu à peu

une des premières nécessités. Néanmoins j'ai obtenu un bon cliché de fluorescence par chocs dans les conditions ci-dessus avec la raie D seule visible et les raies de Balmer absentes — donc en dehors de tout effluve — à la température de 350° à 380° et pendant une demi-heure de pose. En outre, au bout de 1 heure 1/2 de pose, j'obtiens en plus de la raie D, la raie 3302-3 que Bonhöffer n'avait pas obtenue au bout de 12 heures de pose avec un spectrographe identique à celui que j'ai utilisé (fig. 3 et 4).

***Conclusion technique.*** — Le résultat de ces divers essais de réglage du débit et de la pression de l'hydrogène montre qu'avec ce gaz il n'est pas possible d'obtenir un grand débit sous la faible pression cherchée (1/10 de millimètre de mercure) et surtout à partir de l'hydrogène comprimé en bouteilles. Bonhöffer fournissait l'hydrogène par électrolyse directement dans le tube, ce qui donnait de meilleurs résultats quant au réglage de la pression et du débit d'après le compte rendu de ses travaux mais l'hydrogène humide peut entraîner des erreurs autant expérimentales que théoriques. Kaplan a constaté lors d'expériences sur l'hydrogène atomique dans un simple tube de Wood surmonté d'un ballon que le tube était meilleur catalyseur pour la dissociation des molécules $H_2$ lorsqu'il avait adsorbé de l'eau. Il constate une brillance parculière des parcelles de métal humide contenues dans le ballon. On peut conclure que la présence de vapeur d'eau empêche la recombinaison des atomes H dans la chambre des mélanges C et que les gouttes de sodium humide peuvent fausser les résultats de cette expérience. C'est pour cette raison que j'avais tenu à dégazer les tubes de ce montage par le moyen d'une étuve et que j'ai opéré avec des tubes secs et de l'hydrogène sec dans toutes mes expériences sur le sodium en présence d'hydrogène atomique.

Par la suite ne pouvant obtenir un réglage quantitatif précis du débit et de la pression de l'hydrogène je me suis contentée d'un réglage qualitatif expérimental pendant la durée de mes expériences : la pression était maintenue au voisinage de 1/10 de millimètre de mercure en arrêtant l'arrivée de l'hydrogène ou en le fournissant au moyen des robinets d'entrée et de sortie pendant le temps de la pose. La pression obtenue à la sortie du tube en croix était évaluée par la longueur de l'espace sombre d'Hittorf au plücker. La grande différence entre les expériences de Bonhöffer et les miennes vient de ce que Bonhöffer employait de l'hydrogène électrolytique sans doute humide et ne dégazait pas les électrodes en place dans le tube.

## Simplification technique de l'expérience (2H, Na). Vérification, interprétation et discussion des résultats observés.

Tous les essais que j'ai relatés ci-dessus pour obtenir un grand débit d'hydrogène sous faible pression avaient pour but de réaliser le phénomène de fluorescence par chocs triples (2H, Na) dans des conditions

parfaitement déterminées et aisément reproductibles et de faciliter le brassage du plus grand nombre d'atomes possibles dans un courant constant afin d'augmenter la luminescence du phénomène dans la masse. Je n'ai pu réaliser la première des conditions, toutefois la seconde condition peut être obtenue en modifiant le dispositif expérimental soit : en changeant la direction d'aspiration des pompes, c'est-à-dire en pratiquant un pompage latéral et non central (les atomes (2H, Na) ont ainsi le temps d'être brassés avant de s'écouler, ce qui augmente les possibilités de chocs) ; en supprimant la pompe à diffusion à mercure et en ne réalisant qu'un vide primaire suffisant à l'expérience proprement dite ; en distillant le sodium directement dans le tube sans s'occuper de purification ; en ne cherchant pas, par suite, à dégazer le verre parce que les nouvelles conditions expérimentales ne le permettent pas (présence du sodium libre) et que cette précaution s'avère superflue.

***Vérification des phénomènes au phosphoroscope et par stroboscopie.*** — Pour établir la validité de cette expérience avec les conditions expérimentales modifiées, j'ai fait un essai de fluorescence par chocs triples (2H, Na) au moyen du phosphoroscope Lejay (oscillateur à impulsions et à lampes qui utilise le principe de la coupure de courant dans un circuit oscillant pour provoquer de la haute tension dans le circuit de grille et obtenir ainsi des coupures dont la durée est de l'ordre de $10^{-5}$ seconde).

Comme la durée de vie des atomes d'hydrogène est de l'ordre du 1/10 de seconde dans mes conditions expérimentales, la fluorescence doit se conserver entre les coupures et demeurer visible par stroboscopie si cette fluorescence est bien due aux chocs triples (2H, Na) et non à un effet de luminescence du sodium dans un champ électrique. L'appareil de haute fréquence est réglé sur le secteur de 50 périodes, les disques de stroboscopie également par un moteur synchrone. On place la fente du spectrographe devant une ouverture du disque stroboscopique. Au moment où celle-ci passe devant la fente une ouverture du disque diamétralement opposée découvre une cellule photo-électrique qui déclenche les oscillations et la relaxation dans le tube.

Pour réaliser cette expérience il est donc nécessaire d'avoir un dispositif de dimensions qui permettent de l'introduire dans l'enroulement du phosphoroscope : le sodium distillé sous capsule est alors placé dans un tube de quartz fermé de longueur convenable et attenant à un ballon d'hydrogène séparé du sodium par deux robinets permettant la détente graduelle de l'hydrogène. Je réalise de cette manière les expériences suivantes :

Première expérience : sodium en présence d'hydrogène. — On libère le sodium de sa capsule en portant au rouge le tube de quartz et ce

dispositif est introduit dans l'enroulement de haute fréquence du phosphoroscope. On laisse filtrer l'hydrogène nécessaire à l'expérience tandis que le sodium est chauffé par une rampe à gaz pendant toute la durée de l'expérience.

*Résultat.* — J'ai constaté par *observation stroboscopique* une *fluorescence jaune* et une *plus faible verte* dans le tube placé dans l'enroulement de haute fréquence du phosphoroscope.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE : SODIUM SANS HYDROGÈNE. — Pour vérifier si le sodium seul est phosphorescent on fait alors un montage différent branché sur pompes à vide et sans alimentation en hydrogène. Le sodium est distillé directement dans le ballon, le dispositif étant placé dans l'enroulement du phosphoroscope et chauffé comme précédemment pendant la durée de l'expérience.

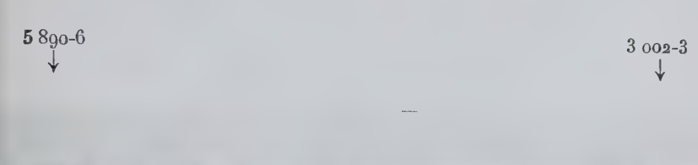
*Résultat.* — 1° En *observation directe sans stroboscopie* du phénomène on voit la *lueur jaune des raies* D comme on doit s'y attendre dans un champ électrique ; 2° Par *observation stroboscopique* on obtient *l'obscurité totale :* on peut en conclure sans ambiguïté que le sodium seul n'est *pas phosphorescent.*

L'expérience a été continuée pendant une assez longue durée d'observation, le sodium distillait continuellement, la tension de vapeur était assez élevée, la température atteinte était de 300° C environ, une lueur verte que Dunoyer a montrée comme provenant d'impuretés était parfois visible.

***Interprétation de l'expérience.*** — On sait que l'hydrogène seul n'est pas phosphorescent [1]. On vient de démontrer que le sodium seul ne l'était pas non plus. Il est donc clair qu'en dehors du champ électrique (par observation stroboscopique) la lueur jaune du sodium dans une atmosphère d'hydrogène est bien due au phénomène de fluorescence par chocs triples (2H, Na) par recombinaison de deux atomes d'hydrogène et transfert d'activation comme on l'a vu plus haut. En retombant à son état normal l'atome de sodium passe de l'état $3\,^2P^{1/2}$ à $3\,^2S$. Il est probable que pour émettre la seconde composante du doublet D, c'est-à-dire passer de l'état $3\,^2P^{1/2}$ à $3\,^2P^{3/2}$, l'atome prenne le supplément d'énergie nécessaire à l'énergie cinétique des atomes. L'ordre de grandeur est convenable.

EXPÉRIENCE PROPREMENT DITE OBSERVÉE EN STROBOSCOPIE (fig. 5). — La validité du phénomène de fluorescence par chocs triples (2H, Na) avec émission de lumière étant démontrée par les expériences précédentes, je reprends mon dispositif expérimental habituel toutefois avec quelques modifications, soit : la suppression du tube en croix ; le sodium

(1) R. HERMAN et L. HERMAN. *Colloques Inter.*, septembre 1947.



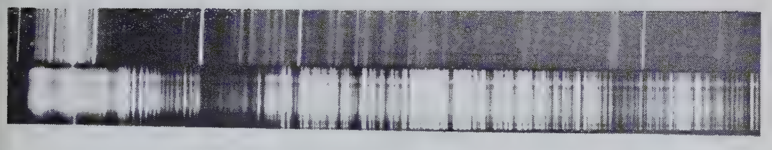
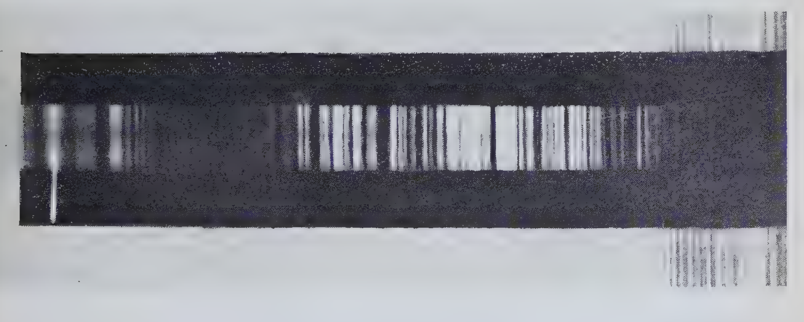



Fig. 3. — Na excité dans le champ (pose : 10 minutes).



5 890-6
3 302-3

Fig. 4. — Na excité par chocs triples (pose : 1,30 heure).

MASSON ET C^ie^, ÉDITEURS

est distillé directement dans le tube à décharge ; l'observation est faite sur ce même tube à travers un disque stroboscopique à deux ouvertures (dans un circuit de haute fréquence mais ne donnant que deux coupures par période du courant alternatif, ce qui est suffisant pour obtenir des

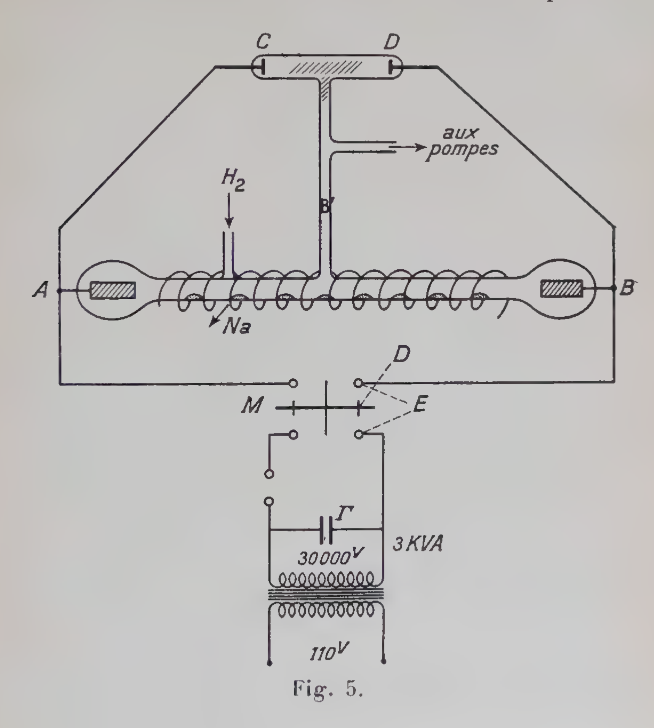



Fig. 5.

clichés hors du champ électrique comme je l'ai démontré ci-dessus). Le moteur synchrone est à quatre pôles. Un éclateur est intercalé dans le circuit du condensateur de 1/10 $\mu f$ et un transformateur de 4 VA (8 000 V au secondaire). On procède à la synchronisation en haute fréquence (après lancement du moteur), puis au chauffage du sodium et à l'introduction de l'hydrogène.

*Résultat.* — J'observe deux phénomènes distincts. 1° *Une vive phosphorescence* jaune au *voisinage immédiat des grosses gouttes de sodium* distillé dans le tube (en A'). Cette phosphorescence durait un tour complet du stroboscope et était visible des deux côtés du disque comme au milieu des ouvertures ; 2° dans le tube perpendiculaire au tube à décharge et allant au pompage (en B'), c'est-à-dire *loin des gouttes de sodium*, j'observe une *phosphorescence jaune glauque* et qui n'était visible que d'un seul côté du disque et près de l'ouverture.

*Remarque*. — Le moteur tournait à 600 tours/minute. Il est donc probable que la durée de vie des atomes H était moindre que 1/10 de seconde mais de cet ordre. Les interruptions de courant étant de 1/200 de seconde, le cliché était bien pris toutefois hors du champ électrique, la fente du spectrographe étant placée devant l'ouverture du disque strobocospique au temps exact des interruptions de courant.

***Interprétation des phénomènes observés.*** — Dans le premier phénomène observé (en A′) il y a ionisation de la vapeur de sodium, assez dense au voisinage des gouttes à la température de l'expérience (supérieure à 400° C). Cette émission des raies D est due probablement à la présence d'électrons et d'ions $Na^+$ près de la surface du métal fondu. Campetti et Stark expliquent des expériences analogues par recombinaison des ions et des électrons. Le premier phénomène que j'observe est donc dû au *sodium seul : l'hydrogène n'y joue aucun rôle*. Dans le deuxième phénomène observé (en B′) cette partie du tube est moins chaude qu'en A′. La densité d'électrons comme d'ions $Na^+$ y est nulle ou négligeable puisqu'on est loin des gouttes. D'autre part on est en présence de vapeur de sodium dans une atmosphère d'hydrogène complètement dissociée : on a donc bien affaire à un effet de *fluorescence par chocs triples* (2H, Na) comme je l'ai déjà observé dans des conditions d'état analogues. Une légère fluorescence verte était parfois visible mais due à des impuretés comme on l'a déjà vu.

Spectrographie des bandes du sodium dans les deux phénomènes en stroboscopie. — Sur le tube à décharge on place le spectrographe Hilger *f*/8 derrière le moteur synchrone réglé comme il a été dit plus haut, la fente du spectro étant face au centre du tube à décharge (en A′). On chauffe le sodium qui distille pendant toute la durée de la pose. Après vérification au « spectro de poche » que seules les raies de Balmer sont visibles et qu'on n'a pas de spectre moléculaire de l'hydrogène, j'ai fait dans ces conditions (et celles dites plus haut) une pose de 40 minutes. Aussitôt qu'une certaine pression et température sont atteintes on observe les raies de Balmer qui brillent fortement ainsi qu'une raie jaune-verte qui se voit également à côté des raies D. Après analyse du cliché on constate que l'on obtient outre les raies de Balmer trois doublets de la série principale et une partie de la série secondaire du sodium.

*Analyse du premier phénomène : non-intervention de l'hydrogène en* A′. — Pour vérifier le fait que l'hydrogène n'a aucune action dans le phénomène spectrographié en A′ je refais un autre cliché en modifiant les conditions expérimentales de la façon suivante, soit : en augmentant la pression en hydrogène jusqu'à 0,5-1 mm Hg ; en employant un spectrographe plus ouvert (*f*/1,5) que précédemment ; en établissant une plus haute tension au secondaire et entre les armatures

d'un condensateur correspondant (30 000 V) (transfo de 3 kVA). J'ai réalisé deux clichés dans ces conditions :

1° En plaçant la fente du spectrographe en face de la région A′ mais *au centre de la coupure* du disque stroboscopique (réglage grossier, théorique). J'obtiens ainsi un spectre en 2 secondes avec toutes les *raies de Balmer* et quatre raies du sodium (fig. 6), soit : 6 150-54 ; $D_1D_2$ ; 5 688-82 et 4 979-83.

Les raies de Balmer montrent que l'on est encore dans le champ électrique, l'hydrogène n'étant pas phosphorescent comme on l'a dit plus haut.

Par observation au spectro de poche derrière le disque stroboscopique on délimite alors la région exacte en dehors du champ électrique où les raies de Balmer n'apparaissent plus et où on aperçoit toutefois la lueur jaune des raies D.

2° La fente du spectrographe $f/1,5$ est alors placée en face de la même région A′ mais *juste après la coupure* du disque stroboscopique. Ce réglage expérimental est alors absolument précis et en dehors du champ électrique et le deuxième spectre pris dans ces conditions a été obtenu après 1/4 d'heure de pose et donne *toute la série secondaire du sodium seul* (fig. 7).

6 160-54 (5S-3P) ; $D_1D_2$ (3P-3S) ; 5 688-82 (4D-3P) ; 5 153-49 (6S-3P) ; 4 979-83 (5D-3P) ; 4 668-64 (6D-3P) ; 4 497-94 (7D-3P). La synchronisation stroboscopique est absolue dans ce cliché : on est totalement hors du champ électrique. On est donc bien en présence du phénomène particulier supposé plus haut.

Cette expérience ayant démontré que l'hydrogène ne joue aucun rôle dans ces conditions on peut reproduire cette expérience en remplaçant l'hydrogène par un gaz rare (chap. V).

*Analyse du deuxième phénomène : expérience dans la région* B′ *et au-dessus.* — Le spectrographe et le moteur synchrone muni de son disque stroboscopique sont dirigés vers une région où la pression d'hydrogène atomique est moindre (1/10 mm Hg) qu'en A′ ainsi que celle de la vapeur de sodium. Dans ces conditions on obtient dans cette région du tube jusqu'au plücker, en stroboscopie, après une pose d' *une heure*, un cliché où les *raies* D *sont seules présentes*, indiquant qu'il s'agit bien du phénomène par chocs triples (2H, Na) avec transfert d'activation et émission de lumière et but de ma recherche. Avec ce même spectrographe $f/1,5$, j'obtiens à nouveau, en A′, le premier phénomène particulier que précédemment [1].

[1] Voir AYNARD. *C. R.*, Paris, 1949, **229**.

## Expériences sur la phosphorescence du sodium dans les gaz rares.

On a vu précédemment que le sodium seul n'est pas phosphorescent celui-ci retombant aussitôt au niveau normal dès qu'on coupe le champ excitateur. On peut diminuer cet effet par dilution du sodium dans une atmosphère de gaz rare afin d'observer l'aspect des spectres ainsi obtenus.

Deux expériences sont réalisées à cette fin : 1° dans une atmosphère d'argon ; 2° dans une atmosphère d'hélium. J'ai utilisé également une petite lampe commerciale à vapeur de sodium de maniement plus facile. Cette lampe contient du néon et des traces d'argon. Elle s'amorce par chauffage vaporisant le sodium. Deux expériences ont été conduites de la façon suivante : la lampe est placée dans l'enroulement de haute fréquence du phosphoroscope déjà utilisé et on opère :

a) *Dans le champ électrique, à chaud* (on branche la lampe à vapeur de sodium sur 110 V). — On obtient les spectres NeI et AI mais, en outre, le spectre du sodium, représenté par les raies D et le double 4D-3P.

b) *En phosphorescence, à chaud.* — Le spectre obtenu montre tous les termes de la série secondaire du sodium $n$D-3P (outre les raies D) particulièrement exaltés à l'exclusion de toutes autres raies de NaI. On constate la présence de AI dans le violet [1].

On reconnaît aisément les doublets 4D-3P ; 5D-3P ; 6D-3P ; 7D-3P. Si ces spectres sont émis par recombinaison des ions et des électrons comme je l'ai supposé plus haut et selon la réaction $Na^+ + e^- \rightarrow Na^* \rightarrow Na + h\nu$ [2] tel que le propose également Bates, on doit trouver le doublet infra-rouge 3D-3P qui est le premier de la série $n$D-3P et d'intensité égale aux raies D. On doit aussi trouver 3 302-03 Å pour un temps de pose suffisant comme le montre le cliché obtenu en 40 minutes de pose.

***Interprétation et parallélisme des phénomènes observés.*** — On peut tirer les conclusions suivantes :

I. — Dans une expérience sur le *sodium en présence d'hydrogène atomique* (chap. III) j'obtiens un phénomène de phosphorescence observé directement et spectrographié en stroboscopie au voisinage des gouttes de sodium où la *série secondaire* nD-3P du sodium (outre les raies D) est particulièrement exaltée à l'exclusion de toutes autres raies

(1) Voir Aynard et Herman. *C. R.*, 1947, **225**, 1932, Paris.

(2) Na peut représenter un niveau S ou P ; $Na^*$ un niveau excité supérieur.

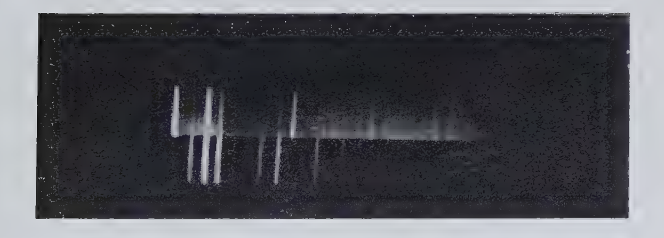



Fig. 6 *(En haut).*

Pose juste dans la coupure du disque stroboscopique.

Fig. 7 *(En bas).*

Pose juste après la coupure du disque stroboscopique.

(fig. 7) et j'obtiens exactement la *même émission du sodium dans les gaz rares*, dans ces mêmes conditions expérimentales (*C. R. loc. cit.*).

J'ai montré (chap. III) qu'effectivement l'hydrogène ne joue aucun rôle dans cette émission.

On peut donc constater par ces faits que dans un même tube on peut avoir des émissions et des réactions quantiques totalement différentes selon les populations atomiques des diverses régions du tube (fig. 5).

## TROISIÈME PARTIE

## Le complexe-transitoire dans les chocs doubles des atomes (Na 3S, Xe 1S) et (Na 3P, Xe 1S).

I. — Exposé théorique de la question.

II. — Expériences relatives au sodium dans le xénon.

III. — Détermination des paramètres des courbes d'interaction énergétiques (Na 3S, Xe 1S) et (Na 3P, Xe 1S). — Dimensions de l'atome de xénon dans les conditions de mon expérience. — Dimensions de l'atome de sodium à l'état 3S. — Détermination des dimensions de l'atome de sodium à l'état 3P dans le complexe-transitoire (Na 3P, Xe 1S).

IV. — Mesure comparative de la largeur spectrale de la bande observée et évaluée sur les courbes (Na 3S, Xe 1S), (Na 3P, Xe 1S) et interprétation des résultats. — Limite supérieure de l'erreur commise sur la valeur du rayon de l'atome de sodium à l'état 3P évalué à partir du complexe-transitoire et pouvant constituer une méthode de mesure des rayons des atomes excités. — Résumé. — Courbes.

### Exposé théorique de la question.

On a vu que le sodium dans une atmosphère de *néon* et d'*argon* à une pression de l'ordre de 1/2 à 1 mm de mercure et au voisinage des gouttes de ce métal donnait à une température supérieure à 400° des spectres de la série secondaire très exaltés.

Une expérience relative au sodium dans une atmosphère de *xénon* a donné en outre, dans le voisinage des raies D et *dans les mêmes conditions de température* et de pression, des bandes particulières. Des expériences analogues sur des vapeurs métalliques dans les gaz rares faites par divers auteurs à haute et à faible pression donnent le même phénomène ; mais à ma connaissance personne avant moi-même n'a obtenu de résultats à aussi basse pression. Krefft et Rompe, Kuhn et Oldenberg, Preston, Margenau, Amdur ont étudié cette question mais leurs

interprétations ne sont pas toujours concordantes. Toutefois il est bien certain que les différentes vapeurs métalliques qui ont été étudiées (Tl, Id, Na, Zn, Pb, Hg, Cd) en présence de gaz rares (Ar, He, Ne) émettent au voisinage de leurs raies d'émission directe (et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de multiplets que de singulets) des bandes qu'on ne peut pas attribuer à des transitions de l'atome isolé.

On peut admettre, lorsque la pression de la vapeur métallique est environ le dixième de celle du gaz diluant, que ce sont des bandes provenant des niveaux de l'atome émetteur modifiées par la présence très proche des atomes du gaz étranger et formant des complexes soit instables type Van der Waals (c'est-à-dire à liaison moléculaire lâche), soit plus stables lorsque l'atome émetteur est dans un état excité comme on le verra plus loin. Je remarque immédiatement que ces bandes sont diffuses et dégradées à partir de la raie d'émission directe avec des maxima à bandes étroites. Tous les auteurs précédemment cités les ont observées soit du côté du rouge, soit du côté du violet. Toutefois la théorie des chocs de Lorentz ne semble pas pouvoir s'appliquer à ces observations. C'est pourquoi je ne mentionnerai que les théories *statistiques* de Margenau et de Preston, les théories de ces deux auteurs reposant sur les mêmes hypothèses : la modification des raies spectrales d'émission directe est due à la perturbation des niveaux de l'atome émetteur à l'approche d'un ou plusieurs atomes étrangers, perturbation différente pour le niveau fondamental et pour le niveau excité. A la base du calcul se trouve le principe de Franck Condon d'après lequel la transition électronique se fait en un temps si court que la distance entre les atomes reste constante de sorte que, à chaque distance internucléaire $r$, correspond une fréquence $\nu$ donnée par la relation $h\nu(r) = h\nu_0 + \varphi_1(r) - \varphi_2(r)$ où $\nu_0$ est la fréquence non perturbée pour $r = \infty$ ; $\varphi_1(r)$ et $\varphi_2(r)$ représentant les énergies d'interaction entre l'atome étranger et l'atome émetteur dans l'état initial et l'état final.

L'intensité de ces fréquences $\nu(r)$ est proportionnelle à la probabilité de présence des deux atomes à la distance $r$ dans l'état initial, c'est-à-dire à l'exponentielle $e^{-\varphi_1(r)/KT}$, les énergies potentielles $\varphi(r)$ sont celles qui correspondent aux attractions et répulsions de Van der Waals-London.

Preston se contente de montrer qualitativement que le déplacement et la déformation de la courbe $\varphi(r)$, quand on passe de l'état normal à l'état excité, permettent de rendre compte de l'allure générale des phénomènes. Margenau fait des calculs plus approfondis, il discute les formules de London, tente de donner une explication quantitative des faits observés. Un résultat intéressant de sa discussion est la possibilité d'envisager, lorsque l'un des atomes est excité, que les forces attractives de London puissent devenir répulsives à des distances déjà notables, ce qui pourrait expliquer les déplacements vers le violet.

En adoptant les notations simplifiées de London on peut écrire en ce qui concerne un atome émetteur dans un gaz diluant :

$$E_{K1,0} = -(1/r^6).(3/2m).(he/2\pi)^2.p\Delta F \sum f_{K\alpha}/(E_\alpha - E_K)(\Delta F + E_\alpha - E_K).$$

$p$ polarisabilité de l'atome diluant ; $\Delta F$ potentiel d'ionisation de l'atome diluant ; K état initial de l'atome émetteur ($K = 1$ ou $0$) ; $\alpha$ état final de l'atome émetteur ; $f_{K\alpha}$ probabilité de la transition $K \rightarrow \alpha$.

L'atome diluant n'a pas d'émission propre.

On peut déduire de cette formule le signe et la grandeur de la perturbation subie par la raie.

Toutes les quantités devant la sommation sont positives. De même $f_{K\alpha}/E_\alpha - E_K$. Donc le signe de chaque terme dépend seulement du signe de $\Delta F + E_\alpha - E_K$. Il y a par suite deux cas possibles :

*a*) si $K = 0$ (état normal de l'atome émetteur) $\Delta F + E_\alpha - E_K > 0$ et $E_{0,0} < 0$. On retrouve les attractions de London-Van der Waals ;

*b*) si $K = 1$ (état excité de l'atome émetteur) on a un ou plusieurs des termes de $E_\alpha - E_K < 0$ ; $E_{1,0}$ ne sera $> 0$ que si $\Delta F < E_\alpha - E_K$, ce qui a lieu pour les transitions à grand $f_{K\alpha}$ (raie spectrale intense). On voit que le deuxième membre de l'équation peut changer de signe, c'est-à-dire que les interactions entre l'atome excité et le diluant peuvent devenir répulsives même à grandes distances. On a dans ce cas plusieurs termes sous le signe $\Sigma$ relatifs aux transitions supérieures comme on le verra plus loin et on a approximativement $\sum_\alpha f_{K\alpha} = Z$ ; Z étant le nombre des électrons optiques.

Margenau a montré ainsi que les bandes dues à ces forces peuvent être soit du côté des ondes courtes, soit du côté des ondes longues selon le signe d'interaction finale. L'effet de pression du gaz étranger sur l'intensité comme sur la largeur de ces bandes a été observé par presque tous les auteurs précédemment cités. Krefft et Rompe ont suggéré une relation entre la largeur de ces bandes et la masse atomique du gaz étranger mais il serait plus exact de dire avec les *dimensions atomiques* de ce gaz.

Ces bandes métal-gaz rare sont en général asymétriques, avec un ou plusieurs maxima d'intensité comme je l'ai observé moi-même. Elles s'étendent à une plus ou moins grande distance de la raie d'émission suivant les conditions expérimentales et les gaz étudiés, généralement de quelques angströms à une cinquantaine d'angströms de la raie d'émission directe et de part et d'autre de cette raie suivant les cas mais plus généralement vers les grandes longueurs d'onde pour les basses pressions.

La position des maxima qui apparaissent dans ces bandes semble

être indépendante de la pression du gaz diluant contrairement à l'effet vu pour l'intensité qui lui paraît proportionnelle. Certains auteurs n'obtiennent pas les bandes auxquelles ils pouvaient s'attendre, en particulier lors d'expériences faites à haute température ou à très faibles pressions. Ces deux derniers cas tendent à justifier par défaut l'hypothèse de la formation de complexes instables métal-gaz rare.

***Cas du sodium dans une atmosphère de xénon.*** — Dans le cas de mes expériences, ces bandes asymétriques s'observent dans le xénon de part et d'autre de la raie d'émission directe (en particulier du côté des ondes courtes). Cette observation n'est pas habituelle pour une pression aussi basse. Dans les mêmes conditions ces bandes n'apparaissent pas dans une atmosphère d'hélium, de néon ou d'argon. Il est probable que la polarisabilité *(et le diamètre)* des atomes du gaz diluant jouent un rôle important.

***Résumé de la question et conclusion théorique.*** — Lorsqu'on a en présence des atomes de métal dans une atmosphère de gaz rare on peut admettre :

*a*) qu'il y a formation de complexes transitoires instables métal-gaz rare ;

*b*) que la largeur des bandes provient en premier lieu de la polarisabilité du diluant comme des *dimensions atomiques* de ce gaz et en second lieu seulement de la pression ;

*c*) que l'intensité des bandes émises est en rapport direct avec la pression du système tandis que les maxima séparés des bandes et leur asymétrie peuvent s'expliquer par les conditions différentes des chocs introduisant des perturbations dans les probabilités de transition (selon une ancienne théorie d'Oldenberg) (1).

En résumé on est amené à construire deux courbes d'énergie potentielle du complexe : celle de l'atome émetteur et de l'atome étranger en fonction de leur distance d'approche, l'une d'elles relative à l'atome émetteur normal, l'autre relative à cet atome excité. On déduit de ces courbes la grandeur et le signe du déplacement de la fréquence de ces bandes par rapport à celle de la raie d'émission directe.

## Expériences relatives au sodium dans le xénon.

On a opéré pour une pression de 1 mm Hg jusqu'à 10 mm environ pour le xénon, à la température de 250° et avec une décharge de 2 000 V dans le tube.

Les premiers clichés ont été réalisés avec des spectrographes de

(1) Oldenberg. *Z. f. Phys.*, 1928, **184**, 47 ; 1928, **605**, 51.



Fig. 8.
Pose :
60 secondes.



Fig. 9. — Pose 1 heure.

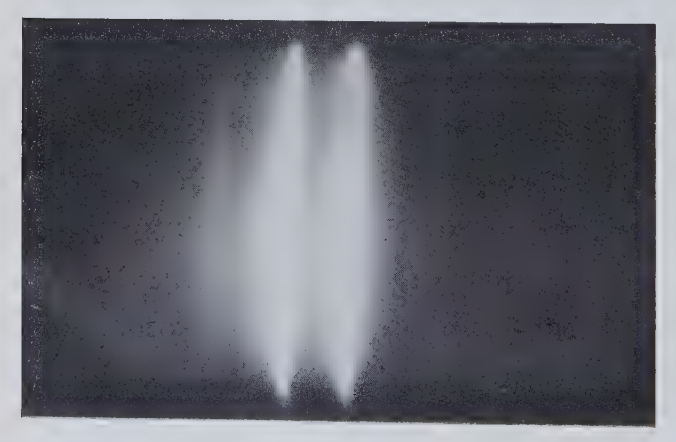


Fig. 10. — Pose 3 heures.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

$f/1,5$ et $f/2,5$, tous deux de faible dispersion. Néanmoins, on a obtenu aussitôt les raies D débordées par une plage qui commence dans le violet pour les courtes poses et s'étend dans le rouge pour les plus longues poses. Cette plage est nettement tranchée, le centre entre $D_1D_2$ n'est pas ombré ; ce sont dont des bandes bien déterminées (fig. 8). Avec un spectrographe de $f/8$ plus dispersif (20 Å au mm vers 6 000 Å) (fig. 9) (plaque panchro 2 000) on obtient une bande nette autour de $D_1D_2$. L'étalonnage d'intensité a été fait avec une lampe à filament. On a fait dans les mêmes conditions expérimentales un cliché du sodium dans le néon qui ne donne aucune bande particulière pour ces mêmes conditions de pression et de température.

Le dernier cliché a été réalisé au Laboratoire de Bellevue avec un spectrographe à prisme liquide $f/40$ de dispersion 4,5 Å au millimètre vers 6 000 Å afin d'analyser la structure fine (fig. 10).

Dans les figures 8 et 9 la bande vers le violet se décompose comme suit : une partie très nette au contour abrupt, s'étendant à 7 Å environ de la raie 5 890 Å ; une deuxième partie très floue s'étendant jusqu'à 30 Å de la même origine. La bande vers le rouge a deux parties également : une première partie assez nette s'étendant jusqu'à 22 Å environ de la raie 5 896 Å et une partie plus diffuse (mais non pas floue) se dégradant jusqu'à 54 Å de la même origine.

Dans la figure 10 le cliché ne rend compte que de la structure fine du spectre dans le voisinage proche des raies $D_1D_2$. On distingue vers le violet un premier maximum assez net à 4 Å de la raie 5 890 Å puis une bande étroite, nette à 8 Å de 5 890 Å : c'est le second maximum de la bande violette. Vers le rouge on observe un premier maximum assez flou vers 5 Å de la raie 5 896 Å et un second maximum assez flou, vers 8 Å de la même raie, comme dans le violet et de même largeur.

Il s'agit donc de chercher de quelle association relèvent ces bandes et si elles proviennent bien d'un complexe-transitoire instable (Na, Xe) comme je l'ai supposé.

Pour le démontrer il suffit de voir si la largeur des bandes obtenues sur mes clichés est du même ordre de grandeur que ce que l'on calcule lors de l'approche de deux atomes Na et Xe dans le potentiel du champ de forces créé par leur voisinage. Or les courbes d'attraction et de répulsion (Na, Xe) ne sont pas connues. On doit donc en établir la forme et les paramètres dans les conditions expérimentales données.

Etant donné une fonction d'onde perturbée $\psi = \psi_0(1 + \Phi)$ avec $\psi_0 = e^{-r}$, $r$ étant la distance d'approche variable des atomes en présence et $\Phi = v\text{R}(r)$, $v$ étant le potentiel perturbateur créé par le champ de force en question, Slater donne pour $\psi$ une fonction d'onde en $r$ et $v$ telle que $\psi = e^{-r}\left[1 - \frac{v}{2\text{E}_0}\left(1 + \frac{r}{2}\right)\right]$, $\text{E}_0$ étant l'énergie d'interaction

au niveau normal. Comme on le voit les deux termes relatifs à l'attraction et à la répulsion sont simplement additifs. En réalité ces actions interatomiques sont assez complexes et, à partir d'une certaine distance d'approche ces phénomènes sont interdépendants, de sorte qu'un formalisme de simple additivité entraîne peut-être des erreurs non négligeables dans certains cas. J'adopte néanmoins des fonctions de cette sorte. On sait qu'on admet qu'une fonction potentielle type Van der Waals est proportionnelle au développement $V(r) = Ae^{-ar} - C/r^6 - D/r^8 - E/r^{10} + \dots$ (excepté pour l'hélium en raison de sa structure).

Kane propose néanmoins de limiter ce développement aux termes en $1/r^6$ pour les molécules de Van der Waals, Margenau ayant montré que les effets des forces d'échange de second ordre sont négligeables pour les gaz inertes (excepté l'hélium).

Il s'agit donc d'établir deux fonctions potentielles (Na 3S, Xe) et (Na 3P, Xe) ; le minimum de chacune de ces courbes correspond à l'énergie de dissociation de la molécule instable envisagée et l'interaction de ces deux associations d'atomes donne la bande obtenue sur mes clichés s'il s'agit bien de tels complexes formés. Dans le cas des molécules de Van der Waals et à plus forte raison des complexes-transitoires, la plus courte distance internucléaire lors de l'approche des deux atomes en présence est approximativement la somme des deux rayons des deux atomes libres considérés.

La première condition pour résoudre cette question (compte tenu d'autres paramètres à déterminer) serait de connaître alors de façon précise la distance internucléaire de ces atomes lors de leur association dans les conditions expérimentales mentionnées ci-dessus soit dans l'état normal ou excité des atomes en question, c'est-à-dire leurs dimensions dans ces deux états.

Pour l'atome Xe il s'agit simplement de connaître les dimensions de cet atome dans son état normal dans les conditions de mon expérience car il est à remarquer que dans le cas des atomes à nombre pairs d'électrons (notamment ceux à huit électrons périphériques) le tassement du nuage électronique peut être important en particulier pour un atome lourd comme le xénon qui occupe un volume notable en raison de ses 54 électrons. On constate en effet expérimentalement que cet atome est *particulièrement compressible.*

Pour l'atome Na il s'agit de connaître ses dimensions dans l'état *a*) normal pour déterminer la courbe (Na 3S, Xe 1S) et *b*) excité pour déterminer la courbe (Na 3P, Xe 1S). La question est donc plus complexe quant aux méthodes à employer pour déterminer la grandeur de Na (3P) dans les conditions de mon expérience, mais il est à remarquer relativement aux atomes avec un nombre impair d'électrons (et plus particulièrement quant aux atomes à un électron périphérique) que ceux-ci sont *pratiquement incompressibles* dans leur état normal.

La question des dimensions des atomes a donc soulevé quelques dif-

ficultés dont je n'aborderai pas l'étude ici même. J'admets simplement les conclusions suivantes : le diamètre apparent des atomes dépend non seulement de l'arrangement moléculaire (c'est-à-dire qu'un même atome peut avoir des dimensions différentes selon un des trois états de la matière où il est considéré) mais aussi des conditions expérimentales où il est mesuré (par exemple de la température).

## Détermination des paramètres des courbes d'interaction énergétiques (Na3S, Xe1S) et (Na3P, Xe1S).

***Dimensions de l'atome de xénon dans les conditions de mon expérience.*** — Pour calculer le diamètre de l'atome de xénon dans les conditions de mon expérience, il est nécessaire de considérer la fonction potentielle correspondant à l'approche de deux atomes de xénon dans l'état moléculaire de Van der Waals $V(r) = Ae^{-ar} - C/r^6 - D/r^8 - E/r^{10}$. Amdur a calculé pour le xénon les constantes suivantes qui donnent l'expression :

$$(1) \quad V = 1{,}84.10^{-5} e^{-4{,}782r} - 3{,}01.10^{-10}/r^6 - 9{,}18.10^{-10}/r^8 - 14{,}5.10^{-10}/r^{10} \text{ ergs/Å}.$$

J'obtiens, par suite, pour différentes valeurs de $r$ :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$(Å) . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 4,3 | 4,35 |
| V($10^{-12}$ erg). | 141 800 | 1 935,2 | 10,25 | 0,002 | —0,032 | —0,033 |
| $r$(Å) . . . . | 4,4 | 4,5 | 4,7 | 5 | 6 | 7 |
| V($10^{-12}$ erg). | —0,0345 | —0,34 | —0,029 | —0,020 | —0,011 | —0,007 |

et au minimum de la courbe : $V = 0{,}0345.10^{-12}.0{,}6285.10^{12} = 0{,}22$ eV qui définit un diamètre de l'atome de xénon, soit $r_m = 4{,}4$ Å $= \sigma_x$ et une valeur convenant à mes conditions expérimentales (250° C, 10 mm Hg).

Des calculs fondés sur les coefficients de self-diffusion et de viscosité donnent des valeurs un peu différentes.

*Détermination de* n *par la courbe de répulsion* (Xe, Xe). — Pour construire la courbe de potentiel d'approche d'un atome Xe et d'un atome Na normal ou excité je considère une fonction de la forme générale :

$$(2) \qquad V(r) = -A/r^6 + K/r^n.$$

J'admets : $a$) que le terme attractif est donné par la formule de London ; $b$) que le nombre $n$ ne dépend que de l'atome Xe et qu'il est le même pour le choc (Xe, Na), que pour (Xe, Xe).

Pour déterminer ce nombre $n$, je considère donc la courbe (Xe, Xe).

On donne habituellement (Margenau, Kane) pour d'autres gaz rares étudiés : $n = 17$, 20 ou 22.

Pour déterminer le paramètre $n$ relatif au xénon on peut prendre l'expression : $E_{0,0} = -(1/r^6 . 3/2)V_1V_2 . \alpha_1\alpha_2/(V_1 + V_2)$ où figure le potentiel d'ionisation (connu) en volts et $r$ en $10^{-8}$ cm. Puisque le paramètre $n$ de la courbe de répulsion n'est relatif qu'au diluant, je calcule donc $E_{0,0}$ pour deux atomes Xe, soit $E_{0,0} = -3\alpha^2V/r^6$. On connaît $V = 12$ V pour le xénon (Landolt, 1950). Pour déterminer $\alpha$ et faire coïncider cette courbe avec les résultats précédents on peut écrire que $E = -0{,}022$ V pour $r = 4{,}4$ Å et $n = 17$, 20 ou 22. Ces courbes différant fort peu je prends la courbe moyenne, soit la fonction $E = -114/r^6 + 1\,104 . 10^6/r^{20}$ en déterminant $A = 114$ A par les conditions ci-dessus et $K = 1\,104 . 10^6$ par la condition $dE/dr = 0$ quand $r = 4{,}4$ Å.

***Rayon de l'atome de sodium dans l'état normal.*** — Comme je l'ai admis (selon mes conclusions précédentes) l'atome de sodium est pratiquement incompressible. Son rayon évalué à partir de la distance des plans réticulaires du cube unitaire de l'atome Na normal par la méthode de diffraction des rayons X dans les cristaux donne 1,85 au centième près (Hull 1917, Wyckoff 1926, Landolt 1950). Par la méthode de compressibilité (par les contractions se produisant lors de la formation des halogénures alcalins) Richard et Davey obtiennent $r_{Na} = 1{,}86$. Par la mesure du coefficient de diffusion de l'atome Na à la température ambiante Held Miesowics obtient $r_{Na} = 1{,}84$ Å (1937). Le rayon de l'atome Na dans son état normal peut donc être pris égal à 1,85 Å environ, sa variation dans l'état solide ou gazeux é ant de l'ordre du centième d'angström.

***Rayon de l'atome de sodium par les fonctions d'onde dans l'état normal et excité.*** — On peut calculer la distance de l'électron optique au noyau selon l'état de l'atome par les probabilités de présence de l'électron aux différents points d'une orbitale. Lorsque cet atome est un hydrogénoïde le calcul est possible. Les électrons $s$ ont une répartition sphérique symétrique, les électrons $p$ sont localisés au voisinage de l'extrémité du grand axe d'une répartition elliptique. A titre indicatif on peut évaluer le rayon de l'atome Na normal puis excité par cette méthode.

La fonction radiale pour $n = 3$ de l'état 3S est donnée par :

$$R(\rho) = 1/9\sqrt{3}(Z_e/a_0)^{3/2} . e^{-\rho/2}(6 - 6\rho + \rho^2),$$

$Z_e$ étant le nombre de charge effective du noyau.

On prend le maximum de cette fonction, ce qui revient à dire que la probabilité de présence de l'électron optique sur la courbe M à une distance $\rho$ du noyau est maximum. On obtient les deux valeurs possibles :

$\rho_1 = 7,645$ et $\rho_2 = 2,355$ Å. Ces valeurs doivent être corrigées par l'effet d'écran avant de rejeter celle qui ne convient pas. On a toujours affaire à un champ central (champ effectif) et l'intensité de l'effet dépend de la position de l'électron sur l'orbite considérée. En utilisant les fonctions variationnelles de Slater et en appliquant la règle de cet auteur pour le calcul de la constante d'écran $s$ dans le cas de l'atome de N anormal, j'obtiens : $Z_e - s = 2,2$ pour $n = 3$. ($Z_e$ nombre d'électrons considérés comme faisant partie de la charge du noyau). Par suite :

$$r_{\text{Na 3S}} = \rho n a_0 / (Z_e - s) = \rho \times 0,721 \text{ Å}$$

(avec $a_0$ atome de Bohr). On a donc soit $r_1 = 5,51$, soit $r_2 = 1,697$ Å. La valeur $r_{\text{Na 3S}} = 1,7$ Å environ est celle se rapprochant le mieux des valeurs mesurées du rayon de l'atome Na normal et la meilleure valeur qu'on puisse obtenir par la méthode des fonctions d'ondes, l'approximation hydrogénoïde et les corrections d'écran de Slater. Comme on le voit l'erreur est de l'ordre du dixième d'angström.

En appliquant cette même méthode au niveau 3P de l'atome Na on connaît pour $n = 3$ la fonction d'onde radiale :

$$R(\rho) = 1/(9\sqrt{6})^{3/2} . e^{-\rho/2}(4\rho - \rho^2).$$

J'obtiens dans ce cas trois valeurs de $\rho$, soit : $\rho_1 = 4$, $\rho_2 = 6,172$ et $\rho_3 = 1,172$. La correction d'écran de Slater étant la même pour les états S ou P on a donc à nouveau : $r_{\text{Na 3P}} = \rho \times 0,721$ Å. On obtient par suite : $r_1 = 0,9$ ; $r_2 = 2,9$ et $r_3 = 4,9$ Å. La valeur convenable est ici : $r_{\text{Na 3P}} = 2,9$ Å.

Mais on ne peut rien conclure quant à la validité de ce résultat car Slater admet la même valeur pour la correction d'écran dans l'état 3S et 3P.

D'autre part Slater a calculé lui-même à partir des fonctions variationnelles de Zener les dimensions de certains atomes dans l'état normal, mais des simplifications de calculs ont entraîné des résultats approximatifs que Moffitt et Coulson ont améliorés par la suite en orthogonalisant ces fonctions en 1947, c'est-à-dire en introduisant des corrections de zéro dans ces fonctions. Slater donne 2,17 Å pour le rayon de l'atome de sodium *normal*. A titre d'indication on peut faire ce calcul en reprenant ces fonctions avec correction de zéro et avec les constantes données par Morse, Young et Haurwitz (pour divers états atomiques correspondant à un champ nucléaire relatif à 3, 4, 5, ..., 10 électrons). Pour le sodium, ces auteurs n'ont calculé ces constantes que jusqu'à 3 électrons et pour l'état 3S. En prenant le maximum de la fonction $\psi(r) = r e^{-\mu r} - 3A . e^{-\mu b r}/\mu$ j'obtiens la solution :

$$r = [3Ab^3 + 1) \pm (9(Ab^3 + 1)^2) - 8(3Ab^2 + 1)]^{1/2}/2\mu$$

et les valeurs suivantes $r_1 = 0,6$ et $r_2 = 4$ U. A.

La valeur convenant pour l'état 3S est $r_{Na\,3S} = 4 \times 0{,}528 = 2{,}11$ Å. On pourrait donc avoir une meilleure approximation si on calculait les constantes pour un champ nucléaire correspondant à 10 électrons. Pour l'état 3P, ces fonctions sont différentes et plus complexes et le calcul des constantes est actuellement incomplet. On pourrait employer également la méthode du champ self-consistent pour effectuer ces calculs, mais cette méthode comme la précédente ne peut être poussée très loin à cause de la complication des calculs pour des atomes à plus de quelques électrons.

Quoi qu'il en soit les valeurs des rayons normaux ou excités calculés par une des méthodes ci-dessus ne peuvent convenir que pour l'atome *isolé* (ou libre) d'un atome et, dans le cas d'une molécule formée, cette valeur ne peut être qu'inférieure aux résultats obtenus par ces méthodes, j'ai donc cherché d'autres données et établi un raisonnement différent.

***Dimensions de l'atome de sodium normal et excité par les données des vibrations de la molécule*** $Na_2$. — Frederickson et Stannard ont calculé en 1933 la fréquence $\nu$ de la tête de bande de vibration du niveau supérieur moins celui de l'état normal, pour le sodium, par la formule de Loomis $\nu = 14\,680{,}4 + 117{,}6(v' + 1/2) - 0{,}38(v' + 1/2) + \ldots - 159{,}23(v'' + 1/2) + 0{,}726(v'' + 1/2)^2 - 0{,}0027(v'' + 1/2)^3 + \ldots$ On obtient ainsi les distances internucléaires des deux atomes Na soit :

$$\delta_1 = 3{,}07 \text{ pour l'état } (3S, 3S) \quad \text{et} \quad \delta_2 = 3{,}66 \text{ pour l'état } (3S, 3P).$$

***Conclusions sur les dimensions de l'atome de sodium dans les états*** 3S ***et*** 3P. — A partir de ces données et de ces considérations on peut faire le raisonnement et les hypothèses suivants : on a vu que la distance internucléaire dans la molécule $Na_2$(3S, 3S) avait la valeur 3,07, soit 1,53 pour les rayons dans cet état énergétique. D'une part on peut admettre que le diamètre d'un atome de sodium dans l'état considéré est donné assez exactement par la valeur 3,70, soit 1,85 pour le rayon. La contraction du diamètre des atomes dans la molécule est donc : $3{,}70 - 3{,}07 = 0{,}63$ Å ; soit 0,32 pour le rayon. D'autre part, d'après l'analyse vibrationnelle des systèmes de bandes dans la molécule $Na_2$ les auteurs précédemment cités ont montré que pour l'état des atomes (3P, 3S dans la molécule la distance internucléaire était 3,66 Å. Je suppose alors : *a*) que le rayon de l'atome à l'état 3S subit la même contraction dans la molécule (3S, 3S) que dans la molécule (3S, 3P). Le « rayon » de l'atome 3P est donc dans ce cas $3{,}66 - 1{,}53 = 2{,}13$ Å ; *b*) que l'excédent est le même pour le rayon de l'atome à l'état 3P libre (ou isolé) que pour l'état 3S, soit 0,32 comme précédemment, soit :

$$r_{Na\,^3P} = 2{,}13 + 0{,}32 = 2{,}45 \text{ Å}.$$

Il y a donc deux cas possibles : 1) pas de contraction de l'atome de sodium dans la molécule (Na, Xe), d'où même valeur de $r$ que pour l'atome libre ou $r = 2{,}45$ Å, et pour le minimum de distance d'approche de (Na $^3$S, Xe $^1$S) :

$$R_0 = r_{Xe\,^1S} + r_{Na\,^3S} = 2{,}2 + 1{,}85 = 4{,}05 \text{ Å}$$

et pour le minimum de distance d'approche de (Na $^3$P, Xe $^1$S) :

$$R'_0 = r_{Xe\,^1S} + r_{Na\,^3P} = 2{,}2 + 2{,}45 = 4{,}65 \text{ Å};$$

2) même contraction de l'atome Na dans la molécule (Na $^3$P, Xe $^1$S) que dans la molécule (Na $^3$P, Na $^3$S) soit :

$$R''_0 = r_{Xe\,^1S} + r_{Na\,^3P} = 2{,}2 + 2{,}13 = 4{,}33 \text{ Å}.$$

**Mesure comparative de la distance spectrale de la bande observée sur les clichés et évaluée sur les courbes (Na$^3$S, Xe$^1$S), (Na$^3$P, Xe$^1$S) et interprétation des résultats.**

On part du potentiel d'attraction de London soit :

$$E_{K,0} = -(1/r^6).(3/2m).(he/2\pi)^2.p\Delta F \sum_{\alpha} f_{K\alpha}/(E_\alpha - E_K)(\Delta F + E_\alpha - E_K).$$

K = 1 ou 0 ; $r$ distance internucléaire ($10^{-8}$ cm) ; $m$ masse de l'atome émetteur = $23/6{,}06 . 10^{23}$ ; $p$ polarisabilité du Xe = $4{,}01 . 10^{-24}$ (Landolt, 1950) ; $\Delta F$ potentiel d'ionisation du Xe = 279,6 kcal/mol. (Landolt, 1950) = 12,13 eV ; $f_{K\alpha} = 1$ probabilité maximum de l'émission (3P-3S) du sodium ; $E_\alpha - E_K$ énergie de la transition (3P-3S) du sodium = 2,1 eV. On obtient par suite l'énergie potentielle totale (en ajoutant un terme répulsif) pour la molécule normale (Xe $^1$S, Na 3S) :

$$E_{0,0} = -267/r^6 + b'/r^{20}.$$

Dans le cas de la molécule excitée (Xe $^1$S, Na 3P) on a un second terme à ajouter au potentiel d'attraction. Il y a une transition possible à 3S avec une probabilité 1/2 et de nombreuses transitions possibles pour des états supérieurs, soit de S à D (Suggiura, Margenau). Tous les états supérieurs peuvent être groupés ensemble en une seule transition moyenne d'énergie environ 2 eV mais compte tenu de $f_K = Z$ la valeur de $f$ correspondant à cette transition peut être supérieure à 1 et égale à la somme des $f$ depuis l'état 3P jusqu'à 3S (car on considère que Na est approximativement hydrogénoïde et le champ est compté pour les portions extérieures aux autres électrons seulement). On a par suite deux termes (au lieu d'un) relatifs aux probabilités de transitions

et on trouve finalement pour l'énergie potentielle totale (en ajoutant un terme répulsif) pour la molécule excitée (Xe [1]S, Na [3]P) :

$$E_{1,0} = -612/r^6 + b''/r^{20}.$$

***Cas I.*** — Pour la première courbe (fig. 11) je détermine $b'$ par la condition $R_{0,0} = 4{,}05$ au minimum de la courbe et $b''$ par la condition $R_{1,0} = 4{,}65$ pour le minimum de la seconde courbe. On obtient les deux énergies d'interactions : $E_{0,0} = -267/r^6 + 2\,559.10^7/r^{20}$ et $E_{10} = -612/r^6 + 40\,566.10^7/r^{20}$ et pour différentes valeurs de $r$ (tableau suivant) :

Première courbe :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$(Å) . . . . | 3,72 | 4,05 | 4,1 | 4,3 | 4,6 | 5 | 6 | 7 |
| $-267/r^6$. . . | −0,100 | −0,0605 | −0,056 | −0,042 | −0,028 | −0,017 | −0,005 | −0,002 |
| $+2\,559.10^7/r^{20}$. | 0,100 | 0,0181 | 0,014 | 0,005 | 0,001 | 0,0003 | 0 | 0 |
| $E_{00}$ (eV) . . . | 0 | −0,0424 | −0,042 | −0,037 | −0,027 | −0,017 | −0,005 | −0,002 |

Deuxième courbe :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $r$(Å). . . . . . . | 4,27 | 4,6 | 4,65 | 5 |
| $-612/r^6$ . . . . . | − 0,101 | − 0,0647 | − 0,0605 | − 0,038 |
| $+405\,66.10^7/r^{20}$ . | + 0,101 | + 0,0225 | + 0,0177 | + 0,004 |
| $E_{1,0}$ eV. . . . . . | 0 | − 0,0422 | − 0,0428 | − 0,034 |

Le tracé des courbes 11 correspondant à ces valeurs permet de constater que les énergies des minima sont presque identiques et leurs positions trop écartées pour qu'il y ait des transitions possibles et par suite des bandes émises en ce cas. La valeur de $r_{\text{Na 3P}}$ au minimum d'approche est donc trop grande et j'envisage le second cas.

***Cas II.*** — C'est celui où j'ai supposé que le rayon de l'atome excité est de même grandeur dans le complexe (Na 3P, Xe [1]S) que dans la molécule stable $Na_2$. La fonction potentielle est dans ce cas : $E'_{1,0} = -612/r^6 + b'''/r^{20}$. Je détermine donc $b'''$ pour cette courbe par la condition $R_0 = 4{,}33$ au minimum de la courbe en question, ce qui donne la fonction (Xe [1]S, Na [3]P)$E_{1,0} = -612/r^6 + 14\,953.10^7/r^{20}$ et pour différentes valeurs de $r$.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$(Å) . . . | 3,97 | 4,1 | 4,3 | 4,33 | 4,45 | 4,6 | 5 | 6 |
| $-612/r^6$ . . | −0,157 | −0,129 | −0,0968 | −0,0929 | −0,078 | −0,064 | −0,038 | −0,013 |
| $14\,953.10^7/r^{20}$. | 0,157 | 0,083 | 0,0320 | 0,0278 | 0,016 | 0,008 | 0,002 | 0 |
| $E'_{1,0}$ eV total. | 0 | −0,046 | −0,0648 | −0,0651 | −0,062 | −0,056 | −0,036 | −0,013 |

Après le tracé des courbes relatives aux valeurs $E'_{1,0}$ on constate qu'il peut y avoir des transitions dans ces conditions et que le complexe formé (Xe [1]S, Na [3]P) est d'autre part plus stable que (Xe [1]S, Na [3]S). Le

complexe excité (Xe $^1$S, Na $^3$P) est alors voisin d'une molécule stable ordinaire. Mais on peut connaître cette question d'une façon plus précise par le calcul de la *limite supérieure de l'erreur commise.*

On sait qu'à l'infini la distance des deux courbes est celle relative à la transition $D_1D_2$ de l'atome émetteur. On peut voir par les distances mesurées sur ces courbes au voisinage de l'énergie de dissociation s'il y a des bandes émises du côté des ondes longues ou courtes par rapport à la raie d'émission directe. On obtient pour la plus courte distance d'approche $\delta = 0{,}0227$ eV.

Pour évaluer l'extension vers le rouge de la bande correspondant à cette énergie il y a lieu de connaître la limite supérieure de l'erreur commise sur $E_{0,0}$ et sur $E_{1,0}$, connaissant celle commise sur $R_{0,0}$ et sur $R_{1,0}$.

Sur $R_{0,0} = 1{,}85 + 2{,}2 = 4{,}05$ Å. On connaît d'une part $R_{Na\ ^3S}$ à 0,01 près et $R_{Xe\ ^1S}$ à 0,05 près ; $R_{0,0}$ sera donc connu à 0,05 près. D'autre part on a $R_{1,0} = 2{,}13 + 2{,}2 = 4{,}33$ Å.

On peut supposer *a priori* que $R_{1,0}$ est connu à 0,05 près comme $R_{0,0}$ et calculer l'erreur commise sur E. Le calcul de $dE/E$ montre que $\delta$ est connu à 0,005 près.

Je peux alors corriger la valeur précédente de R(Na 3P, Xe 1S), soit :

| δ(eV). | $E_{0,0}$(eV) | $E_{1,0}$(eV) | $b'/R^{20}$ | $b'$ | $-612/R^6$ | $R_{Na^3P,Xe^1S}$(Å) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,018 | —0,0042 | —0,060 | —0,0256 | 1 811.10$^8$ | —0,0855 | 4,39 |

On obtient ainsi le rayon de l'atome de sodium dans le complexe (Na $^3$P, Xe $^1$S) : $R_{Na\ ^3P} = 4{,}39 - 2{,}2 = 2{,}19$ Å. Par suite, l'extension vers le rouge à partir de 5 893 Å est de 145,91 cm$^{-1}$, soit 54 Å.

La largeur de la bande mesurée sur mon cliché est bien de 54 Å. Sans le calcul de l'erreur commise on obtient 0,0227 V soit 51 Å. La valeur de cette bande peut être donc définie assez exactement par les courbes potentielles d'interaction entre les deux molécules ou complexes (Xe $^1$S, Na $^3$S) et (Xe $^1$S, Na $^3$P).

J'obtiens aussi par cette méthode mi-empirique, mi-théorique, *la valeur du rayon de l'atome de sodium à l'état* 3P *à 0,01 près.*

***Cas III.*** — On peut donc tracer la courbe $E''_{1,0}$ pour différentes valeurs de $r$ (fig. 11) :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ . . . . . | 4,03 | 4,1 | 4,3 | 4,39 | 4,45 | 5 | 6 |
| $-612/r^6$ . . | — 0,142 | — 0,129 | — 0,097 | — 0,0855 | — 0,078 | — 0,038 | — 0,013 |
| 1 811.10$^8$/$r^{20}$. | 0,142 | 0,100 | 0,039 | 0,0256 | 0,019 | 0,002 | 0 |
| $E''_{1,0}$ total . . | 0 | — 0,029 | — 0,058 | — 0,060 | — 0,059 | — 0,036 | — 0,013 |

ce qui me permet de conclure que dans le cas de la formation d'un complexe excité (Na $^3$P, Xe $^1$S), la grandeur du rayon de l'atome de sodium à l'état $^3$P (soit 2,19 Å) est voisine de la grandeur du rayon

de cet atome dans la molécule stable (Na ³P, Na ³P) (soit 2,13 Å) mais néanmoins 6/100 plus grande comme on peut le constater, ce qui démontre que le complexe (Na ³P, Xe ¹S) n'est pas aussi stable que la molé-

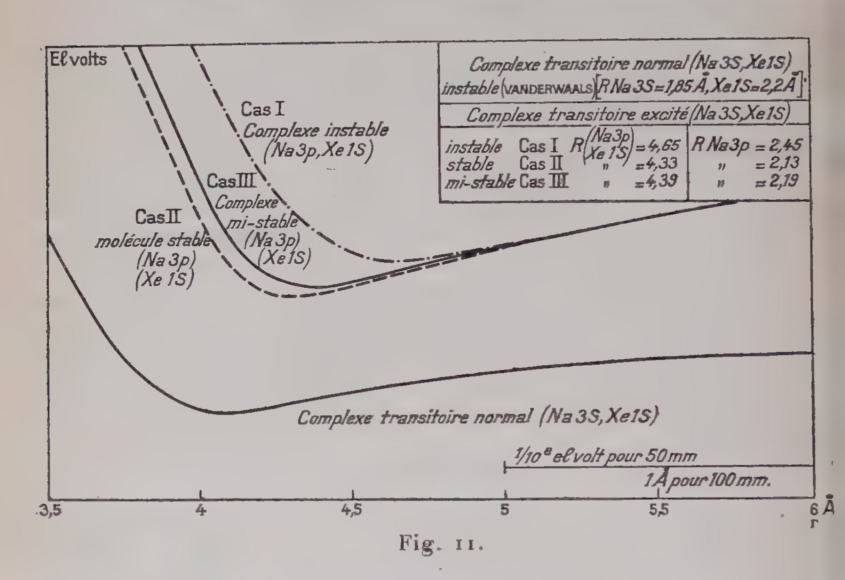



Fig. 11.

cule (Na ³P, Na ³P) mais toutefois sa liaison est bien davantage serrée que celle du complexe normal (Na ³S, Xe ¹S) et très voisine d'une molécule stable ordinaire : on peut l'appeler le complexe mi-stable (ou moyennement stable).

## RÉSUMÉ

*Rayon de l'atome de sodium libre à l'état* 3S. — *a*) Par toutes les données expérimentales soit dans l'état solide, soit gazeux, le rayon de l'atome de sodium $r_{\mathrm{Na\,3S}}$ a la valeur : 1,84 ; 1,85 ; 1,86 Å ;

*b*) Par les données théoriques : 1° fonction d'onde avec correction d'écran : 1,7 Å ; 2° méthode variationnelle Zener-Slater : 2,17 ; orthogonalisée par Moffit et Coulson : 2,11.

*Rayon de l'atome de sodium libre à l'état* 3P. — *a*) Par l'atome ondulatoire : $r_{\mathrm{Na\,3P}}$ : 2,9 Å ;

*b*) Par la méthode que j'ai employée et mes hypothèses précédentes : 2,45 Å.

*Rayon de l'atome de sodium à l'état* 3S, *lié dans la molécule* $Na_2$. — Par les données des vibrations : $r_{Na\,3S} = 1{,}53$ Å.

*Rayon de l'atome de sodium à l'état* 3P, *lié dans la molécule* $Na_2$. — Par les données des vibrations $r_{Na\,3S} = 2{,}13$ Å.

*Rayon de l'atome de sodium à l'état* 3P, *lié dans le complexe-transitoire* (Na 3P, Xe 1S). — $r_{Na\,3P} = 2{,}19$ Å.

# QUATRIÈME PARTIE

## Comparaison des chocs triples des atomes (2H, Na), (HD, Na) et (2D, Na).

I. — Rappels de résultats récents sur la détermination de l'énergie de dissociation de l'hydrogène selon différentes méthodes.

II. — Calcul des énergies de vibration et de rotation des trois molécules $H_2$, HD et $D_2$ nécessaires à l'émission des raies 5 890-6 et 3 302-3 du sodium par chocs triples, respectivement (2H, Na), (HD, Na) et (2D, Na) avec résonance quantique. — Tableau I. Tableau II. — Conclusions sur l'émission des raies 5 890-6 et 3 302-3 du sodium par transfert de l'énergie de recombinaison des molécules $H_2$, HD et $D_2$ dans les chocs triples (2H, Na), (HD, Na) et (2D, Na).

III. — Conclusion générale sur le rôle du complexe-transitoire dans les chocs microphysiques. — Résumé expérimental.

### Rappel de quelques résultats récents sur la détermination de l'énergie de dissociation de l'hydrogène selon différentes méthodes.

On détermine l'énergie de dissociation de l'hydrogène par les méthodes connues, soit : *a*) par la convergence des bandes d'absorption, en suivant une progression jusqu'au point où commence le spectre continu ; soit : *b*) par extrapolation lorsqu'on n'a pas de progression assez longue pour arriver au point de convergence ; on considère alors un niveau limite où l'intervalle entre deux niveaux consécutifs s'évanouit dans un diagramme de niveaux vibrationnels pour un état électronique donné. D est alors la distance de $v = 0$ au niveau non observé : $v = \max$. Cette méthode est également assez précise.

L'exactitude de la méthode est d'autant plus grande que la portion de la courbe qui a été déterminée par les observations est plus grande.

La vibration de fréquence $\omega_n = \frac{1}{h}\frac{\partial E}{\partial n}$ est une fonction du nombre quantique de vibration $n$ et la courbe obtenue extrapolée jusqu'à $\omega_n = 0$ donne l'énergie de dissociation $h\int \omega_n dn$ par intégration graphique. Dieke et Hopfield ont trouvé, en 1927, par cette méthode, 4,34 eV à 0,1 près pour l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène et par la méthode de la limite du spectre continu d'absorption ils ont obtenu la valeur 4.38 eV pour cette énergie. Un an plus tard Birge donne 4,42 eV.

En 1929 Richardson et Davidson mesuraient avec une précision plus grande le potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène et au moyen des calculs théoriques de Burrau, ils trouvèrent une énergie de dissociation de $4{,}46_5 \pm 0{,}04$ V, valeur à laquelle s'est rallié Birge. Mais Sponer donne par la suite 4,454 V. Les tables de Herzberg (1950) donnent 4,476 d'après les calculs de Gaydon (1947), refaits par Herzberg et corrigés partiellement par lui. C'est cette valeur que j'ai adoptée dans mes calculs suivants.

## Calcul des énergies de vibration et de rotation des trois molécules $H_2$, HD et $D_2$ nécessaires à l'émission des raies 5 890-6 et 3 302-3 du sodium par chocs triples (2H, Na), (HD, Na), (2D, Na) avec résonance quantique.

A partir des résultats de Herzberg concernant les énergies de dissociation des trois molécules $H_2$, HD, $D_2$ et les constantes de bandes correspondantes on obtient les énergies de vibration :

$$[E_v = hc\omega_e(v + 1/2) - (hc^2\omega^2/4D_e)(v + 1/2)^2 + \dots]$$

nécessaires pour obtenir l'émission des radiations 5 890-6 et 3 302-3 dans les chocs triples (2H, Na), (HD, Na), (2D, Na) avec résonance quantique. L'énergie requise pour l'émission de 5 890-6 est de 2,102 eV ; celle nécessaire pour 3 302-3 est de 3,733 eV.

Pour obtenir une résonance plus serrée et expliciter les différences relatives d'énergie (de l'ordre du 1/10 ou du 1/100) entre l'énergie requise et fournie on peut ajouter au bilan énergétique les énergies de rotations prises respectivement par ces trois molécules au moment du choc, ce qui paraît conforme au phénomène expérimental. L'énergie de rotation est donnée par la relation quantique : $E_j = B_vJ(J+1) + D_vJ^2(J+1)^2 \dots$ avec $B_v = B_e - \alpha_2(v + 1/2) + \gamma(v + 1/2)^2 \dots$ et $D_v = D_e + \beta_e'(v + 1/2) + \dots$ et par les constantes de bandes relatives aux trois molécules.

En tenant compte de l'énergie au zéro absolu on obtient pour 5 890-6 (tableau II) et pour 3 302-3 (tableau III).

TABLEAU II

| 5 890 — 6 $E_x = 2,102$ eV | $v$ | J | $E_v$(eV) | $E_j$(eV) | $E_0-(E_v+E_j)$ | Acuité de la résonance avec $E_v$ (seul) | Acuité de la résonance avec $(E_v+E_j)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ ($E^0_{H_2} = 4,476$ eV) | 5 | 3 | 2,290 | 0,0712 | 2,114 | 0,08 | 0,01 |
| HD ($E_{HD} = 4,511$ eV) | 6 | 2 | 2,389 | 0,0254 | 2,097 | 0,02 | 0,005 |
| $D_2$ ($E^0_{D_2} = 4,554$ eV) | 7 | 6 | 2,324 | 0,1219 | 2,108 | 0,13 | 0,006 |

TABLEAU III

| 3 302 — 3 $E_x = 3,733$ eV | $v$ | J | $E^v$(eV) | $E_j$(eV) | $E_0-(E_v+E_j)$ | Acuité de la résonance avec $E_v$ (seul) | Acuité de la résonance avec $(E_v+E_j)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 1 | 6 | 0,516 | 0,311 | 3,649 | 0,23 | 0,08 |
| HD | 2 | 0 | 0,878 | 0 | 3,634 | 0,099 | 0,099 |
| $D_2$ | 2 | 2 | 0,757 | 0,068 | 3,728 | 0,06 | 0,005 |

**Conclusion sur l'émission des raies 5 890-6 et 3 302-3 du sodium par transfert de l'énergie de recombinaison des molécules $H_2$, HD et $D_2$ dans les chocs triples : (2H, Na), (HD, Na) et (2D, Na).**

En faisant état des plus récentes données relatives à l'énergie de recombinaison de $H_2$ on a vu que les coïncidences comme les non-observances du tableau de Kaplan ne sont plus explicables si on ne tient compte que des seuls états de vibrations de l'énergie fournie dans le choc triple.

On a vu d'autre part comme je l'ai montré au début de cet exposé que lorsqu'il y a forte affinité de deux des particules à se recombiner et formation d'une molécule stable, il n'y a pour ainsi dire pas d'énergie de translation prise au moment du choc triple (2H, Na). D'autre part, en ne tenant compte que de l'énergie de vibration, la différence énergétique nécessaire pour expliquer l'émission par résonance des raies $D_1D_2$ étant de 0.08 V (tableau I) avec les nouvelles données, cette différence est déjà trop grande pour se dissiper en énergie de translation tandis

que trois quanta de rotation pris par la molécule au moment du choc suffisent à expliciter une résonance à 0,01 eV, ce qui est plausible, cette émission étant assez intense. On peut par contre expliquer le passage de $D_1$ à $D_2$ par l'énergie cinétique prise au moment du choc, cette différence d'énergie (de 3 $P^{1/2}$ à 3 $P^{3/2}$) ne correspondant qu'à 2/1 000 de volt.

On peut faire le même raisonnement pour HD et $D_2$. Toutefois, on peut remarquer que les $v$ augmentent lorsqu'on passe de la molécule $H_2$ à $D_2$ ce qui est plausible, tandis que les J sautent brusquement à 6, pour $D_2$. Mais la molécule $D_2$ étant plus lourde cet état est possible.

Pour l'émission 3 302-3 (relative à ces trois chocs triples) les $v$ varient peu. Quant aux J, c'est celui de la molécule $H_2$ qui atteint six quanta de rotation et qui est le plus élevé par rapport aux deux autres molécules. On n'obtient pourtant pour cette émission et dans ce cas qu'une résonance à 0,08, mais ce phénomène étant d'intensité très faible ces résultats sont plausibles.

## Conclusion générale sur le rôle de complexe-transitoire dans les chocs microphysiques.

Les remarques ci-dessus relatives aux quanta de rotation pris par les trois molécules respectivement lors d'un choc triple avec l'atome Na montrent l'importance de l'état transitoire de ces complexes dans ces chocs.

On a vu également que pour les mêmes molécules en présence (2H, Na) on pouvait obtenir l'émission des séries élevées 3P-$n$D du sodium pour une certaine distribution thermique de l'état considéré.

On a pu remarquer aussi que dans les chocs doubles (Xe $^1$S, Na $^3$S) et (Xe $^1$S, Na $^3$P) on pouvait avoir une répartition différente de l'énergie après le choc selon la nature et la configuration des atomes en présence.

Il est donc probable que l'énergie utilisable lors d'un choc microphysique (tant qualitativement que quantitativement) dépend surtout de la nature des particules en présence et que leur durée de vie dépend de la population atomique. Ce qui équivaut à dire que l'état transitoire du complexe formé joue un rôle important dans les chocs microphysiques des particules et peut-être davantage que leur degré d'activation.

***Résumé expérimental.*** — J'ai ainsi montré dans une première expérience produite dans une pression d'hydrogène atomique et de vapeur de sodium de l'ordre du 1/10 de millimètre de mercure que j'obtenais, par chocs triples (2H, Na) à une température voisine de 400°, l'émission des raies $D_1D_2$ et 3 302-3 du sodium à l'exclusion de toutes autres raies du sodium ou de l'hydrogène (c'est-à-dire hors du champ électrique).

J'ai vérifié cette expérience au phosphoroscope Lejay (oscillateur permettant des coupures de $10^{-5}$ seconde) qui montre que le sodium seul n'est pas phosphorescent. La présence d'hydrogène atomique est donc bien responsable pendant sa durée de vie (de l'ordre du 1/10 de seconde) hors du champ électrique, de la fluorescence des raies $D_1D_2$ et 3 302-3. Cette émission par transfert d'activation est donc bien vérifiée.

Dans le même tube expérimental mais au voisinage immédiat des gouttes de sodium j'observe une émission des séries élevées *n*D-3P du sodium due aux chocs électroniques et par recombinaison ionique $Na^+ + e^- \rightarrow Na^* \rightarrow Na + h\nu$, c'est-à-dire la *non-intervention de l'hydrogène* qui joue simplement le rôle de diluant dans ce phénomène.

Dans une deuxième série d'expériences, en remplaçant l'hydrogène par un gaz rare, j'observe de la même manière, au voisinage immédiat des gouttes de sodium, la même émission des séries élevées *n*D-3P du sodium dans une atmosphère de néon et d'argon qui jouent ici de la même manière le rôle de diluant.

En prenant comme gaz rare le xénon dans une troisième expérience, j'observe en outre une bande particulière au voisinage des raies d'émission $D_1D_2$, cette bande étant due à la formation de complexes-transitoires (Na $^3$S, Xe $^1$S) et (Na $^3$P, Xe $^1$S) à l'état de prédissociation et aux forces de dispersion.

Pour démontrer que ces bandes sont bien dues aux forces de Van der Waals-London (c'est-à-dire qu'elles ont la même largeur calculée ou mesurée sur mes clichés) j'ai construit les courbes potentielles d'attraction et de répulsion dans le champ de forces des atomes (Na 3S, Xe 1S) et (Na 3P, Xe 1S) en fonction de leurs distances internucléaires après avoir déterminé tous leurs paramètres conformément à mes conditions expérimentales. J'ai été amenée, pour ces mêmes raisons, à déterminer les rayons des atomes dans ces états. Par extension, je montre par suite que la conduite de ce calcul peut constituer une méthode de mesure mi-empirique, mi-théorique (par le complexe-transitoire dans un choc microphysique) pour évaluer le rayon d'un atome excité, à 1/100 près.

Dans la dernière partie de cette thèse, j'établis les bilans énergétiques relatifs aux chocs triples (2H, Na), (2D, Na), (HD, Na).

Je montre ainsi, pour le choc (2H, Na), que les coïncidences comme les non-observances du tableau de Kaplan (conforme aux expériences de Bonhöffer) ne sont plus explicables en partant de l'énergie de dissociation de l'hydrogène admise actuellement; que la règle de résonance quantique paraît évidente pour établir le bilan énergétique de cette sorte de choc triple avec émission par transfert d'activation; que la légère différence d'énergie en excès entre celle fournie et requise pour l'excitation peut être facilement absorbée par cinq quanta de vibration et trois quanta de rotation de la molécule d'hydrogène et expliquer ainsi la

résonance aiguë à 1/100 près correspondant à l'intensité de l'émission de $D_1D_2$ ; de même que celle, plus faible, de 3 302-3 peut être expliquée par une résonance moins serrée, à 8/100 près, avec un seul quanta de vibration et six quanta de rotation et qu'ainsi le bilan énergétique relatif à ce choc triple (2H, Na) avec émission de $D_1D_2$ et de 3 302-3 par transfert d'activation après recombinaison de la molécule $H_2$ et résonance quantique entre l'énergie fournie et requise pour l'excitation est entièrement explicité.

## AUTEURS CITÉS ET BIBLIOGRAPHIE


Agarbiceanu — *C. R.*, Paris, 1933, **197**, 1198.
Aller. — *Astrophysics*, Renald Press Company, 1953.
Amdur. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 190.
Aynard. — *C. R.*, Paris, 1949, **229**.
Aynard et Herman. — *C. R.*, Paris, 1947, **225**, 1932.
Bailey. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 539.
Bates. — *Ter. Magn. Atmos. Electr. U. S. A.*, mars 1947, 52.
Bauer. — *Théorie quantique de la liaison chimique*, Paris, 1953, C. D. V.
Bell. — *Proceed.*, 1934, **22**, 144.
Beutler. — *J. Phys. Chem.*, 1934, **27**, 287.
Beutler et Polanyi. — *Naturwiss.*, 1926, **14**, 164.
Beutler et Josephy. — *Z. f. Phys.*, 1929, **53**, 747.
Birge et Sponer. — *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 259.
Bleakney. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 496.
Bonhöffer. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1924, **113**, 199 ; 1925, **115**, 109 ; 1925, **116**, 391.
Bonhöffer. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1926, **119**, 385.
Bonhöffer et Hartek. — *Les bases de la Photochimie*, Steinkopf, Leipzig, 1933.
Bonhöffer et Haber. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1928, A **137**.
Born Furth et Ladenburg. — *Nature*, London, févr. 1946, **157**.
Bricard et Kastler. — *Ann. Géoph.*, 1944, **1**, 53.
Bridgman. — 1925.
Brown. — *Sc.*, 1933, A, **36**, 3590 ; 1933, 4113.
Buhl. — *Z. f. Phys.*, 1938, **109**, 180.
Cabannes et Aynard. — *J. Phys.*, 1939, **2**, 455.
Cabannes et Dufay. — *Ann. de géoph.*, 1946, **2**, 290.
Campetti. — *Sc. A.*, 1919, 1084 ; 1922, 899.
Carelli. — *Z. f. Phys.*, 1929, **53**, 210.
Cario. — *Z. f. Phys.*, 1922, **10**, 185.
Cario et Franck. — *Z. f. Phys.*, 1923, **17**, 202.
Cario et Kaplan. — *Z. f. Phys.*, 1929, **58**, 769.
Caroll. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 310.
Champetier. — *Deutérium et composés*, Hermann, 1937.
Ch'en. — *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 338.

CONDON et SHORTLEY. — *Theory of atomic spectra*, U. Press., Cambridge, 1953.
CONRAD. — *Z. f. Phys.*, 1932, **75**, 504.
DAVEY. — *Phys. Rev.*, 1923, **22**, 211.
DAVIS. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**.
DATTA. — *Sc. A.*, 1921, 1262.
DICKE. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 260 ; 1935, **48**, 606.
DIEKE et HOPPFIELD. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 400 ; *Nature*, 1926, **118**, 592.
DONAT. — *Phys. Z.*, 1924, **29**, 345.
DUFFENBACH et THOMSON. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 106.
DUNOYER. — *Sc. A.*, 1914, 859 ; 1840, 1031 ; 1912, 1841.
DUPUY. — *C. R.*, Paris, mars 1946, **222**, 654.
DWYER. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 324.
ELVEY, SWINGS et LINKE. — *Astro J.*, 1941, **93**, 337.
ERMSCHWILLER. — *Chimie Physique*, 1951, Presses Universitaires.
EVE. — *Nature*, 1921, **107**, 552.
FABRIKANT, BUTAJEWA et ZVIG. — *Phys. Z. Soviet Union*, 1937, **11**, 576 ; 1938, **13**, 23.
FACK et PETRASCHEN. — *Phys. Soviet Union*, 1934, **6**, 368.
FAJANS et HERTZFELD. — *J. Chem. Phys.*, 1920, 96, **2**, 309.
FARKAS. — *Proceedings*, London, 1934, **144**, 467 ; *Nature*, 1933, **132**, 894.
FRANCK. — *Sc. A.*, 1924, **513** ; *Z. f. Phys.*, 1922, **9**, 259.
FRANCK et CARIO. — *Z. f. Phys.*, 1922, **11**, 161.
FREDENHAGEN. — *Sc. A.*, 1914, **651**.
FREDRICKSON. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 207.
FREDRICKSON et STANNARD. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 632.
FUTCHBAUER et SCHELL. — *Sc. A.*, 1914, **229**.
GAILER. — *Z. f. Phys.*, 1938, **77**, 108 et 580.
GLASSTONE, LAIDLER et EYRING. — *The theory of Rate Process*, N. Y., 1941.
GOULD, BLACKNEY et TAYLOR. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 362.
GROPPER. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 50 et 1108.
GROTH et HARTECK. — *Z. el. Chem.*, 1941, **47**, 167.
HAMADA. — *Phil. Mag.*, 1933, **15**, 574.
HARTREE. — *Reports on progress on physics*, 1946-1947, XI, 113.
HARTREE et HARTREE. — *Proc. Roy. Acad.*, 1948.
HELD et MIESOWICS. — *Physica*, 1937, **4**, 559.
HENRI. — *Spectres des molécules diatomiques*, Hermann, 1937.
HERZBERG. — *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, 1950.
HILFERDING et STENNER. — *Z. Phys. Chem.*, 1935, B **30**, 399.
HULL. — *Phys. Rev.*, 1917, **10**, 661.
HUPFELD. — *Sci. A.*, 1929, 2728.
ISNARDI. — *Z. f. el. Chem.*, 1915, **30**, 405.
IWANOW. — *Sci. A.*, 1913, 425.
JABLONSKI. — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 78.
JABLONSKI, PRINGSHEIM et ROMPE. — *Sci. A.*, 1932, 4954.
JABLONSKI et PRINGSHEIM. — *Z. f. Phys.*, 1932, **73**.
JONHSON et LONG. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **20**, 389.
KALINOWSKA. — *C. R.*, Paris, 1933, **196**, 168.
KALLMAN et LONDON. — *Z. f. Phys.*, 1933, **85**, 584.
KALLMAN et LONDON. — *Z. f. Phys.*, 1929, B **2**, 207.
KANE. — *J. of Chem. Phys.*, 1939, **7**, 603.

Kaplan. — *Phys. Rev.*, nov. 1927 ; *Nature*, 1929, **123**, 162.
Ke et Ch'en. — *J. Phys.*, 1939-1940, **5**.
Kessel. — *Z. Phys.*, 1925, **103**, 1936.
Kinsey. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1929, **15**, 37.
Kirkwood. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 31.
Klein et Rosseland. — *Z. f. Phys.*, 1921, **4**, 46.
Kondratjew et Zirkowa. — *Acta Phys. Chem.*, 1937, **6**, 307.
Kramers. — *Crit. Int. Tables*, 1926, **1**, 51.
Kranse. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 164.
Krefft et Rompe. — *Z. f. Phys.*, 1932, **73**, 681 ; 1938, **73**, 68.
Kronig.
Kuhn et London. — *Phil. Mag.*, 1934. **18**, 983.
Kuhn et Oldenberg. — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 72.
Laidler. — *J. Chem. Phys.*, N.-Y., 1942, **10**, 34.
Lande. — *Z. f. Phys.*, 1920, **1**, 19.
Landolt. — *Zahlenwerte und Functionen*, Teil I (Atom und Ionen), Springer-Verlag, 1950.
Langmuir. — *J. Am. Soc.*, 1916, **38**, 221 ; 1919, **41**, 870.
Lennard-Jones. — *Physica*, IV, 1937, **10**, 941.
Lenz.
Lewis. — *Phys. Rev.*, 1921, **213**, 1584.
Lindsay. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 552.
London. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **46**, 305 ; *Trans. Farad. Soc.*, 1937, **33**, 8.
Loomis. — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 323.
Loomis et Wood. — *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 223.
Loomis et Nusbaum. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 380.
Magee. — *J. Chem. Phys.*, N.-Y., 1940, **8**, 687.
Magee et Taike Ri. — *J. Chem. Phys.*, N.-Y., 1941, **9**, 638.
Margenau. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1782 ; 1932, **40**, 394.
Margenau. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 896.
Margenau. — *Rev. of Modern Phys.*, 1939, **11**, 1.
Margenau et Watson. — *Rev. of Modern Phys.*, 1936, **8**, 22.
Margenau et Watson. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 92.
Minkowski. — *Sc. A.*, 1922, 1289
Moffit et Coulson. — *Phil. Mag.*, 1947, **38**, 634.
Mohler. — *Phys. Rev.*, mars 1927, **61**, 724, 1942.
Mohler. — *J. Res. Nat.*, Bureau Standards, 1940, **25**, 507.
Mohr.
Morse Young et Haurwitz. — 1935, **2** et **48**, 948.
Moses et Wu. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 109.
Newman. — *Sc. A.*, 1925, 2294.
Nordheim. — *Z. f. Phys.*, 1926, **36**, 496.
Ny et Ch'en. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 567.
Oldenberg. — *Z. f. Phys.*, 1928, **47**, 184 ; 1929, **55**, 1.
Pientowski. — *Sci. A.*, 1937, **40**, 2040.
Preston. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 298.
Prileshajewa. — *Acta Phys. Chem. URSS*, 1937, **7**, 149.
Pringsheim. — *Sc. A.*, 1926, 2597.
Pullman et Pullman. — *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, 1952.

RANKINE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1910, **84**, 182 ; *Phil. Mag.*, 1921, **42**, 601.
RAO et BADAMI. — *Sc. A.*, 1933, **36**, 1065.
REES. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**.
REICH. — *Sc. A.*, 1930, 3394.
RIBAUD. — *J. de Phys.*, 1932, **3**, 537.
RICE. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 258.
RICHARDS — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1584 ; 1923, **45**, 422.
RITSCH et VILLARS. — *Naturwiss.*, 1928, **16**, 219.
ROBERTSON. — *Sc. A.*, 1922, 1304.
ROBIN. — *Thèse Besançon*, 1951.
ROMPE. — *Z. f. Phys.*, 1936.
RUARK et UREY. — *Atoms, moleculs and Quanta*, Mc Graw-Hill, 1930.
SAHA. — *Nature*, 1921, **28**.
SHULER et GALLNOW. — *Z. Phys.*, 1938, **108**, 714.
SLATER. — *Phys. Rev.*, 1923, **22**, 211 ; 1928, **32**, 339 ; 1931, **38**, 237.
SLATER et KIRKWOOD. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 682.
SOLEILLET. — *C. R.*, 1933, **196**, 1991.
SPONER. — *Molekulspektren*, Verlag von Springer, Berlin, 1935.
SPONER. — *Z. f. Phys.*, 1925, **34**, 622.
STARK.
START.
STERN et VOLMER. — *Z.*, 1919, **20**.
SUGGIURA. — *J. Phys. et rad.*, 1927, **8**, 113.
SYMON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **46**, 15.
TAKAMINE. — *Scientific papers of Phys. and Chem. Res. Tokyo*, 1939.
TATE et FOOT. — *Sc. A.*, 1918, 63.
TAW DE PATIL MENTA. — *Nature*, London, décembre 1945, **156**, 662.
TOLMAN. — 1927.
UBISH. — *Sc. A.*, 1911, 1478.
WEISS. — *Sc. A.*, 1929, 2199.
WEISSKOPF. — *Z. f. Phys.*, 1932, **75**, 287.
WIGNER. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, B **23**.
WIGNER. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 749.
WILSON. — *Phil. Mag.*, 1912, **24**, 118.
WINANS et WILLIAMS. — *Sc. A.*, 1937, **40**, 5359.
WINANS. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 1.
WITMER. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1926, **12**, 238.
WOOD et BONHÖFFER. — *Z. Phys. Chem.*, **113** A, 1924, 199.
WOOD. — *Sc. A.*, 1914, 1064.
WOOD. — *Proceed. Roy. Soc.*, 1923, **102**, 1.
WOOD et KINSEY. — *Phys. Rev.*, 1928, **34**, 793.
WOOD et HACKETT. — *Sc. A.*, 1910, 550.
WOOD et MOHLER. — *Sc. A.*, 1918, 374.
WOOD et OKANO. — *Sc. A.*, 1917, 1134.
WOOD et FORSTRAT. — *Sc. A.*, 1916, 562.
WOOD et DUNOYER. — *Sc. A.*, 1914, 1526-1527, 1239-1240.
WOOD. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 358.
WOOD et GALT. — *Sc. A.*, 1911, 612.
WOLF et MAURER. — *Z. f. Phys.*, 1940, **115**.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES SECONDAIRES ACCOMPAGNANT LES TRANSITIONS PAR ÉMISSION β ET PAR CAPTURE ÉLECTRONIQUE [1]

Par Aron MICHALOWICZ

## INTRODUCTION

Les transitions nucléaires par émission β et par capture électronique sont toujours accompagnées d'effets secondaires qui se manifestent plus particulièrement par des rayonnements électromagnétiques. Les principaux phénomènes observés sont :

*Pour l'émission β.* — Le spectre continu de rayonnement X de « freinage interne », résultant de l'interaction de la particule expulsée du noyau avec le champ électromagnétique.

— Le rayonnement d'ionisation interne, manifestation de l'interaction entre le champ nucléaire et le cortège électronique, caractérisé par l'émission de raies X de l'atome résiduel.

— En plus de ces phénomènes liés à la désintégration, on observe egalement les rayonnements excités dans la matière par les électrons : spectre continu de « freinage externe » dû à l'interaction de la particule chargée avec le champ nucléaire de la matière traversée et raies X d'ionisation des couches électroniques de cette matière.

*Pour la capture électronique.* — Le spectre continu de « freinage interne », dont l'origine est identique à celui lié à l'émission β.

Tous ces effets ont été prévus et calculés théoriquement. Il est d'un intérêt évident de confronter les prévisions théoriques avec l'expérience pour vérifier et justifier les hypothèses qui sont à la base des calculs. En ce qui concerne la capture électronique, l'étude du spectre continu X de freinage interne présente un intérêt particulier, cette méthode permettant une détermination directe de l'énergie de la transition consi-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences, soutenue le 18 mai 1956.

dérée. L'étude de ces phénomènes, dont les probabilités sont faibles, est souvent rendue impossible lorsque la désintégration est suivie d'une désexcitation nucléaire, les rayonnements γ nucléaires pouvant masquer complètement les effets secondaires. Ce fait limite le nombre d'éléments radioactifs pouvant être étudiés.

Dans ce travail nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude des rayonnements de freinage interne accompagnant l'émission $\beta^-$ et la capture électronique. Dans une première partie, consacrée à l'émission $\beta^-$, nous donnons une brève analyse des prévisions théoriques, puis, après un exposé des méthodes expérimentales utilisées, nous donnons les résultats concernant le $^{32}P$, le $^{90}Y$ et le RaE. Quelques valeurs expérimentales concernant l'ionisation interne, le freinage et l'ionisation externe sont également données. Dans la deuxième partie nous étudions le freinage interne accompagnant la capture électronique et donnons les résultats obtenus pour le $^{55}Fe$ et le $^{131}Cs$. L'utilisation d'une méthode de spectrométrie γ à coïncidences rapides nous permet de mettre en évidence l'importance de la fraction du rayonnement due probablement à un effet coulombien.

# PREMIÈRE PARTIE

## Rayonnements secondaires accompagnant l'émission β.

### CHAPITRE PREMIER

**Généralités.** — Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude du rayonnement de freinage interne. Les autres phénomènes, ionisation interne, freinage et ionisation externes, ne sont envisagés ici que dans la mesure où ils ont été observés et mesurés au cours de nos expériences sur le freinage interne.

***Freinage interne.*** — Historique. — Le rayonnement de freinage interne a été mis en évidence pour la première fois par Aston (2) en 1930. Depuis cette date et jusqu'en 1941 de nombreux travaux expérimentaux effectués à l'aide de compteurs Geiger et chambres d'ionisations ont été publiés : Bramson sur le RaE (8), Stahel et Coumou sur UX (56), Sizoo et Coumou sur UX (54), Sizoo, Eijkman et Groen sur $^{32}P$ (55), Stahel et Guillissen sur RaE (57), Wu sur $^{32}P$ (62). Les résultats donnés par ces auteurs ne sont relatifs qu'aux intensités totales du rayonnement. C'est seulement depuis 1953 que des mesures d'intensité et de

forme des spectres du rayonnement de freinage interne ont été effectuées à l'aide de spectromètres $\gamma$ à scintillations. La bibliographie concernant ces résultats est donnée à la fin de la première partie de ce travail.

La théorie de ce phénomène a été calculée simultanément par Knipp et Uhlenbeck (24) et Bloch (7) en 1936.

Rappel des résultats théoriques. — L'émission d'un spectre continu de rayonnement X de freinage interne accompagnant les transitions $\beta^-$ se décrit par un processus à deux étapes :

$$n \rightarrow p + e' + \nu \rightarrow p + e + \nu + \gamma.$$

Dans la première étape qui décrit le processus $\beta^-$, un neutron du noyau est transformé en proton et il y a éjection d'un électron dans un état intermédiaire ainsi que d'un neutrino. Dans la deuxième étape, l'électron rayonne un photon. L'énergie de la transition est donc donnée par :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon + K + E_\nu.$$

$\varepsilon$, K et $E_\nu$ étant respectivement les énergies emportées par l'électron, le photon et le neutrino.

Le calcul théorique du freinage interne peut s'effectuer par deux méthodes différentes :

1° On considère l'électron quittant le noyau avec une énergie déterminée et l'on calcule la probabilité pour qu'il rayonne un photon par interaction avec le champ électromagnétique ; la probabilité totale d'émission d'un photon d'énergie donnée est ensuite calculée en considérant toute la distribution spectrale des électrons quittant le noyau. Ici, toutes les considérations sur la structure nucléaire n'interviennent que par l'intermédiaire de la forme de spectre des électrons émis.

2° On traite le processus d'émission d'électrons et du rayonnement de freinage interne par la méthode des perturbations du second ordre. La probabilité d'émission d'un photon est calculée, l'élément de matrice de la transition comprenant un terme de couplage nucléon-champ électron neutrino correspondant à l'émission $\beta$ et un terme de couplage électron-champ électromagnétique. Knipp et Uhlenbeck (Kl) ont effectué le calcul dans le cas des transitions $\beta$ permises et montré que l'on obtient des résultats identiques en utilisant soit l'une, soit l'autre méthode. La probabilité S(K) pour qu'un photon d'énergie K soit rayonné par l'électron éjecté s'écrit alors sous la forme :

$$S(K) = \int_{1+K}^{\varepsilon_0} P(\varepsilon)\Phi(\varepsilon, K)d\varepsilon. \tag{1}$$

$P(\varepsilon)$ étant la distribution en fonction de l'énergie $\varepsilon$ des électrons dans le spectre $\beta$.

$\varepsilon_0$ l'énergie maximum du spectre.

$\Phi(\varepsilon, K)$ la probabilité pour qu'un électron d'énergie $\varepsilon$ rayonne un quanta d'énergie K :

$$\Phi(\varepsilon, K) = \frac{\alpha p'}{\pi p K}\left[\frac{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2}{\varepsilon p'} ln(\varepsilon + p') - 2\right] \tag{2}$$

avec $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$, constante de structure fine.

$p$ et $p'$ : moments de l'électron avant et après émission du quanta et $\varepsilon' = \varepsilon - K$. $\varepsilon$, $\varepsilon'$ et K sont exprimés en unités $mc^2$ ; $p$ et $p'$ en unités mc.

C. S. Wang Chang et D. L. Falkoff (61) ont développé les calculs dans le cas de transitions β interdites. Ils obtiennent des formes et des intensités de spectres de rayonnement X légèrement différentes suivant la nature de la transition β, mais en fait, de telles différences ne peuvent être décelées expérimentalement.

Horowitz (22) propose d'introduire un processus d'émission supplémentaire : rayonnement du noyau avant ou après l'éjection de l'électron. Mais d'après cet auteur, la contribution d'un tel rayonnement au spectre de freinage interne doit être négligeable, particulièrement pour les transitions β permises ou à forme permise.

Dans tous ces travaux théoriques le terme d'interaction coulombienne a été négligé dans les fonctions d'ondes de l'électron. En première estimation, l'erreur introduite ainsi est de l'ordre de $\alpha Z/p$. De ce fait, les comparaisons de ces théories avec les résultats expérimentaux ne sont valables que dans les cas où l'énergie des électrons est grande et la charge Z du noyau faible.

Calcul des spectres théoriques de freinage interne. — Pour la comparaison de nos résultats expérimentaux avec la théorie, nous avons calculé les spectres du rayonnement de freinage interne, d'après les formules données par Knipp et Uhlenbeck. Les calculs s'effectuent de la façon suivante :

1° On calcule les fonctions $K\Phi(K)$ d'après l'expression (2). La figure 1 donne les fonctions ainsi calculées pour plusieurs valeurs de K.

2° On calcule pour plusieurs valeurs de K les intégrales :

$$KS(K) = \int_{1+K}^{\varepsilon_0} P(\varepsilon) K\Phi(K, \varepsilon) d\varepsilon.$$

Les intégrations se font graphiquement, $P(\varepsilon)$ étant la distribution expérimentale des électrons dans le spectre β ; on normalise en prenant :

$$\int_1^{\varepsilon_0} P(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

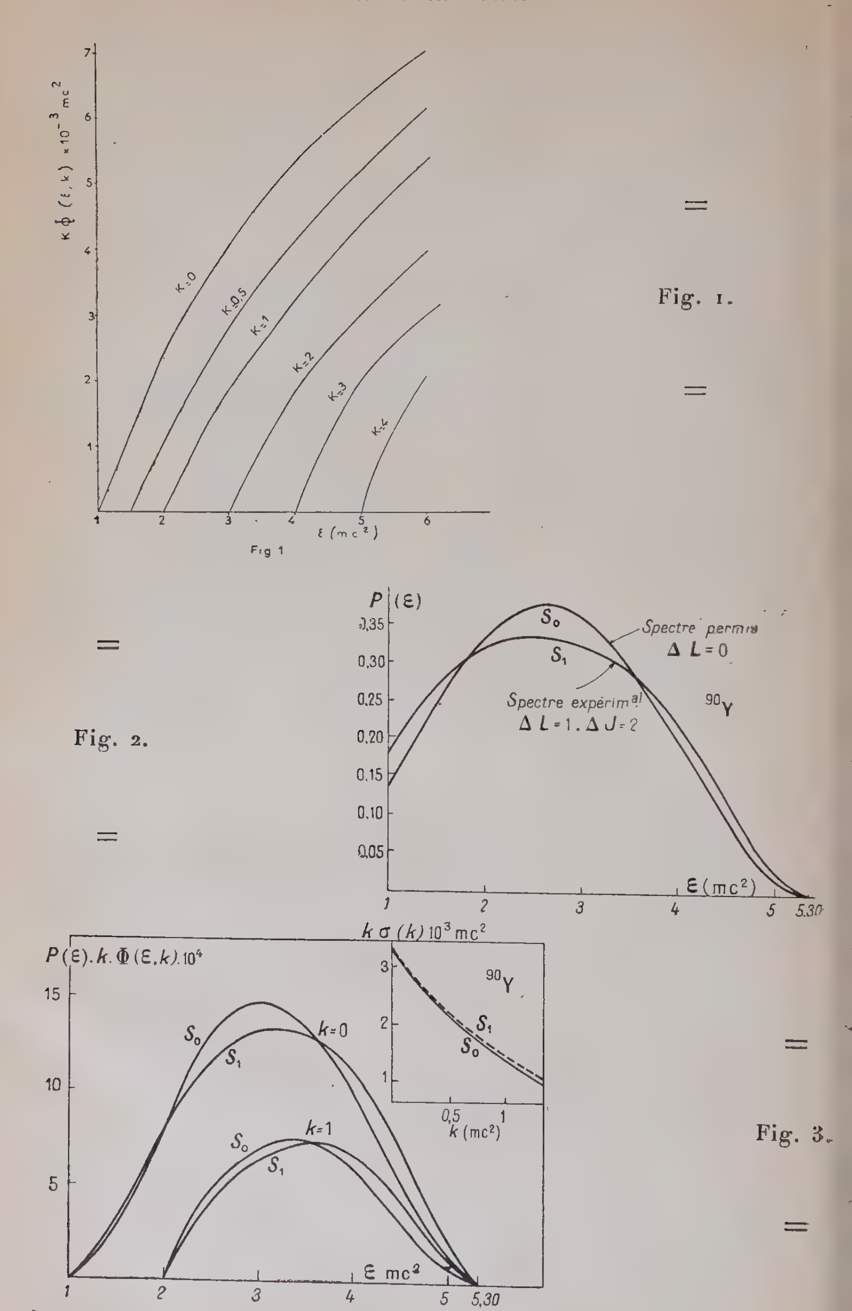



Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

et KΦ est donné par les courbes de la figure 1. Les figures 2 et 3 illustrent ce calcul pour le $^{90}$Y. Dans la figure 2 nous donnons le spectre β du $^{90}$Y, $S_0$ et expérimental ($S_1$) d'après Langer et Price (25). La figure 3*a* donne pour K = 0 ; 0,5 ; 1 et 2 les valeurs de P(ε)KΦ en fonction de l'énergie des électrons. La surface de chacune de ces courbes donne les points du spectre KS(K), en valeurs absolues : énergie (en unités $mc^2$) émise dans le domaine compris entre K et K + ΔK, sous forme de rayonnement X de freinage interne, par désintégration, par intervalle d'énergie $mc^2$. La figure 3*b* donne les spectres d'énergie KS(K) calculés à partir des distributions $S_0$ et $S_1$ des électrons. L'intégrale de ces spectres entre 0 et $\varepsilon_0$ donne, en unités $mc^2$, l'énergie totale émise sous forme électromagnétique, par désintégration.

3° Le spectre des photons de freinage interne est obtenu à partir du spectre KS(K) en divisant chaque point par l'énergie K. On obtient ainsi un diagramme représentant, en fonction de l'énergie, le nombre de photons émis par désintégration, par intervalle d'énergie $mc^2$. Pour le $^{90}$Y, ($\varepsilon_0 = 2,2$ MeV), l'intensité ainsi calculée entre 20 et 400 keV est de $10^{-2}$ photons par désintégration.

***Ionisation interne.*** — La variation brusque de la charge du noyau consécutive à l'éjection d'un électron provoque une perturbation dans le cortège électronique. Une partie de l'énergie disponible peut se reporter sur un électron de couches internes ; cet électron peut alors être éjecté (autoionisation), ou subir une transition à un état non occupé du cortège (autoexcitation). Ces deux phénomènes se manifestent physiquement par l'émission de raies X caractéristiques de l'atome final. Les calculs théoriques de Migdal (44) donnent pour la probabilité totale d'ionisation interne respectivement pour la couche K et pour la couche L :

$$P_K = 0,65/Z^2 \qquad P_L = 6,2/Z^2.$$

Les calculs de Levinger (30), plus précis et tenant compte des effets d'écran, donnent :

$$P_K = 0,90/Z^2 \qquad P_L = 7,3/Z^2.$$

Toutes les théories tiennent pour négligeable l'interaction directe des rayons β avec les électrons du cortège.

***Freinage et ionisation externes.*** — Les électrons rapides excitent dans la matière pouvant environner les sources radioactives des rayonnements électromagnétiques de deux natures : un spectre continu dit de freinage externe et des raies X caractéristiques de la matière traversée.

Si des précautions expérimentales ne sont pas prises, ces rayonnements peuvent devenir prédominants et masquer le rayonnement de freinage interne.

Le rayonnement de freinage externe est dû à l'interaction des particules rapides chargées et le champ coulombien des noyaux de la matière traversée. D'après les calculs de Bethe et Heitler (5), confirmés par l'expérience, le nombre de photons, créés par un électron complètement absorbé, est proportionnel à $Z^2/A$. Dans les cas qui nous intéressent ici (RaE, $^{32}P$, $^{90}Y$), l'intensité du rayonnement de freinage externe créé par les électrons complètement absorbés dans une cible de Be est du même ordre de grandeur que celui du freinage interne accompagnant la désintégration.

L'ionisation externe. — Les électrons perdent la plus grande partie de leur énergie par ionisation des couches électroniques des atomes de la matière traversée. Pour les éléments à Z élevé, les raies $X_K$ et $X_L$ consécutives à l'ionisation des couches K et L peuvent constituer une contribution importante du rayonnement détecté.

D'après Bethe (6) et tous les autres travaux théoriques sur le pouvoir d'arrêt des particules chargées dans la matière, la perte d'énergie par centimètre de matière traversée par un électron d'énergie E est donnée par :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{2\pi e^4}{E} NB,$$

N étant le nombre d'atomes traversés et $B = Z \log f(E, 1/Z)$ ; l'expérience montre que le terme B croît avec Z mais plus lentement que Z et est de l'ordre de grandeur de Z. D'après Bethe également, la perte d'énergie par ionisation de la couche K est donnée par :

$$-\left(\frac{dEk}{dx}\right) = \frac{2\pi e^4}{E} Nb \log \frac{4E}{B},$$

le terme $b \log 4E/B$ est très peu variable et de l'ordre de l'unité.

La perte d'énergie, restituée sous forme de rayons $X_K$ est $\frac{dE_K}{dx} R_K$, $R_K$ étant le rendement de fluorescence. En remarquant que $R_K$ est, comme B, une fonction croissante avec Z, mais plus lentement que Z (pour $Z > 35$) et que sa valeur est de l'ordre de $10^{-2}Z$, on a en première approximation :

$$\rho = \frac{dF_K R_K}{dE} \simeq 10^{-2}.$$

Le taux de l'énergie des électrons transformée par le processus d'ionisation en énergie émise sous forme de rayons $X_K$ est donc, en première approximation, indépendant de Z et de E et de l'ordre de $10^{-2}$.

# CHAPITRE II

## Méthode expérimentale.

***Dispositif de détection et d'analyse.*** — L'ensemble des études sur les rayonnements secondaires accompagnant l'émission β et la capture ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre γ à scintillations utilisant l'iodure de sodium (activé au thallium) comme détecteur. La figure 4 donne l'installation de détection utilisée pour l'étude du $^{32}P$ et du $^{90}Y$. Le photomultiplicateur d'électrons est du type EMI 5311. Le cristal de INa de 2 cm d'épaisseur et 2 cm de diamètre est monté dans un cylindre en aluminium, sa partie plane étant couverte d'une feuille mince d'aluminium de 20 microns (5,6 mg/cm²) : la transmission est ainsi excellente jusqu'aux plus basses énergies résolvables (~ 5 keV). Exception faite de la face en contact optique avec la fenêtre du photomultiplicateur, le cristal est entièrement recouvert d'une couche fine d'oxyde de magnésium ; le réflecteur blanc améliore considérablement la résolution du spectromètre. Le montage des cristaux a été réalisé par N. Perrin. La boîte, en laiton, contenant le photomultiplicateur et le cristal est fermée par une fenêtre en aluminium de 20 microns d'épaisseur. Le compteur est entièrement enfermé dans une enceinte de plomb d'une épaisseur minimum de 5 cm ; le mouvement propre est ainsi très réduit. Le rayonnement pénètre dans le cristal par une canalisation de 2 cm de diamètre percée dans le plomb. Pour arrêter le rayonnement β, la canalisation est fermée par des pastilles de béryllium pur ; la masse de plomb vue par la source est recouverte d'une épaisseur de plexiglas suffisante pour absorber tous les rayons β. La source, sans

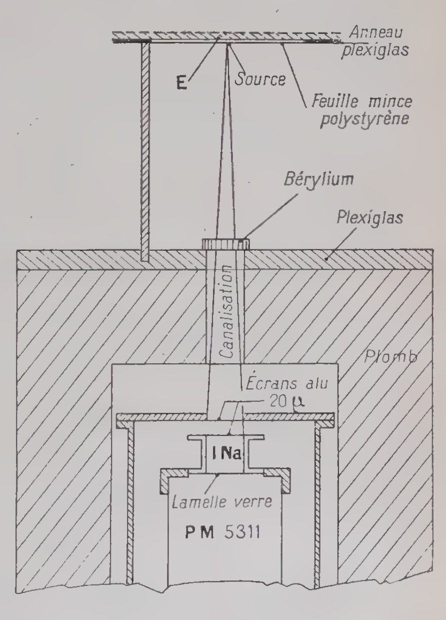



Fig. 4.

matière, est déposée sur une feuille mince de polystyrène (1 mg cm²), éloignée de toute matière et située à 20 cm du détecteur. Ces précautions sont nécessaires pour réduire l'intensité des rayonnements de freinage et d'ionisation externes créés et pouvant être détectés : le rayonnement créé dans le plexiglas est faible et réabsorbé dans le plomb ; celui créé dans le béryllium et partiellement détecté a une intensité très faible, comme nous le verrons plus loin. Dans l'installation utilisée ultérieurement pour l'étude du rayonnement de freinage et d'ionisation interne pour le $^{90}Y$ et le RaE la canalisation est doublée de cuivre afin de réduire l'intensité des raies $X_K$ et $X_L$ créées dans le plomb par les photons absorbés et pouvant être détectés. Le cristal utilisé a 2 cm d'épaisseur, 3,4 cm de diamètre et est monté de façon identique au premier. Le photomultiplicateur d'électrons est du type EMI 6262. Avec ce photomultiplicateur la résolution du spectromètre est nettement améliorée et son bruit de fond se trouve à $\sim$ 2 keV. Par contre, la stabilité du gain, excellente avec le EMI 5311, a d'abord été sujette à des fluctuations importantes ($\sim$ 20 p. 100 en 24 heures) ; nous avons supprimé ces fluctuations en utilisant la méthode préconisée par M. Langevin, méthode consistant à entourer le verre du photomultiplicateur d'anneaux conducteurs régulièrement disposés afin de bien répartir les charges électrostatiques.

Les impulsions négatives, de hauteurs proportionnelles à l'énergie des photons absorbés dans le cristal de INa, sont recueillies sur la plaque du photomultiplicateur, transmises par un préamplificateur du type cathode suiveuse à un amplificateur linéaire à large bande passante et à gain variable jusqu'à 10 000. Les impulsions amplifiées sont analysées à l'aide d'un sélecteur, un canal type C. E. A. Une échelle compte les impulsions comprises entre les deux seuils du canal, et une autre compte les impulsions dépassant le seuil du canal ; pour chaque expérience nous pouvions ainsi comparer le nombre total des impulsions à la somme des impulsions comptées dans chaque bande, et retoucher le réglage du sélecteur lorsque la différence dépassait 1 p. 100. En fait, la stabilité de l'électronique s'est montrée excellente.

***Etalonnage de l'installation***. — En énergie. — Suivant le photomultiplicateur, nous avons utilisé une tension de 800 à 1 000 V entre la photocathode et l'électrode collectrice ; cette tension est répartie uniformément entre les dynodes, toutefois entre la photocathode et la première dynode la tension est environ 2 fois plus élevée qu'entre les dynodes, pour assurer une meilleure collection des photoélectrons produits sur la photocathode. Les hauteurs d'impulsions sur l'électrode collectrice étaient de l'ordre de 0,02 à 0,08 V pour 100 keV. Dans ces conditions, la linéarité (hauteur d'une impulsion en fonction de l'énergie du photon qui en est responsable) est excellente. Entre 30 keV et 1 300 keV, les points du diagramme hauteurs d'impulsions-énergie se

placent sur une droite, avec un écart maximum de 2 p. 100. Au-dessous de 15 keV nous observons un excès de la hauteur des impulsions, excès atteignant 30 p. 100 pour la raie K du Mn de 6 keV.

Toutes les mesures de linéarité sont faites avec un contrôle de la stabilité de la haute tension, et avec un nombre d'impulsions relativement faible, ne dépassant pas $10^5$ impulsions par minute. Pour l'étude du rayonnement de freinage, cette condition fut effective.

Résolution. — Nous caractérisons la résolution d'un spectromètre par la largeur relative $\Delta E/E$ d'une raie à hauteur moitié en fonction de l'énergie E de cette raie. La résolution est donnée en général par $\frac{\Delta E}{E} = aE^{-1/2}$ ; $a$ est alors un facteur de qualité du spectromètre. La figure 5 donne le diagramme $\log \frac{\Delta E}{E}$ en fonction de log E, obtenu avec le tube EMI 6262 utilisé pour ce travail. Pour le tube 5311 nous avons obtenu une résolution $\frac{\Delta E}{E} = 3E^{-1/2}$ et $1,6E^{-1/2}$ pour le tube 62-62.

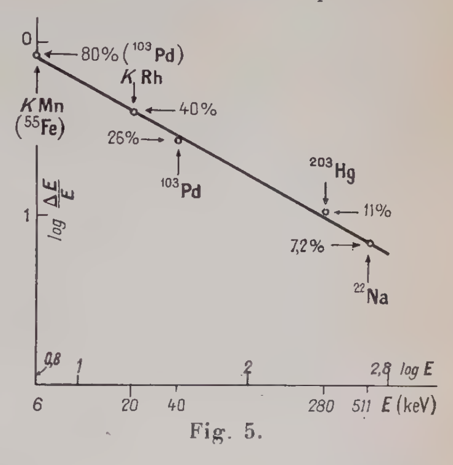


Fig. 5.

La résolution, indépendamment de la qualité du photomultiplicateur, dépend essentiellement du rendement lumineux du système cristal-photocathode et de la collection des électrons produits sur la photocathode. Il est donc nécessaire d'utiliser un cristal très transparent et d'établir un bon contact optique entre le cristal et le photomultiplicateur ; d'autre part, la bonne collection des électrons s'effectue en établissant une tension suffisante entre la photocathode et la première dynode (∼ 150 V).

Rendement. — Le rendement de l'installation, rapport du nombre d'impulsions comptées sur le nombre de photons émis par la source, est fonction de l'angle solide utilisé, de l'efficacité du cristal pour le rayonnement étudié et de la transparence des écrans placés entre la source et le cristal. Dans le cas d'une raie X il faut également tenir compte du rendement de fluorescence. Pour étudier un spectre continu de rayonnements électromagnétiques il est nécessaire, pour remonter au spectre réel émis par le radioélément, à partir du spectre observé, d'effectuer un certain nombre de corrections imputables aux phénomènes suivants : effet Compton, effet d'échappement de la raie $X_K$ de l'iode créée à la surface du cristal, résolution variable avec l'énergie.

On peut également opérer par la méthode complémentaire, c'est-à-dire effectuer toutes les corrections sur le spectre théorique prévu et comparer les résultats expérimentaux avec le spectre corrigé.

Nous étudions successivement les différents éléments qui permettent de calculer le rendement en fonction de l'énergie du rayonnement. Les facteurs de corrections ont une importance variable suivant l'expérience et certains ont été négligés suivant le cas. Tous les points exposés dans ce chapitre sont également valables, pour l'étude du rayonnement de freinage accompagnant la capture électronique. Pour tous les calculs d'absorption nous avons utilisé les tables de J. A. Victoreen (60) et celles données par Compton et Allison (16).

Efficacité des cristaux d'iodure de sodium. — Nous avons calculé pour les différents cristaux utilisés, en fonction de l'énergie, l'efficacité totale, c'est-à-dire le taux des rayons absorbés par rapport au nombre de rayons tombant normalement sur la face plane du cristal. Nous avons également calculé la proportion de rayonnement absorbé par effet photoélectrique. En fait, la proportion de rayons $\gamma$ comptés dans le pic photoélectrique est plus importante que celle calculée, car les photons Compton diffusés sont partiellement réabsorbés et redonnent par addition avec l'énergie des électrons Compton, l'énergie correspondant aux photoélectrons. Cette proportion varie donc avec l'énergie, les dimensions du cristal et la géométrie utilisée. L'efficacité photoélectrique réelle est mesurée graphiquement à partir de quelques spectres tracés pour des radioéléments n'émettant qu'une ou deux raies : $^{203}$Hg (280 keV) ; $^{131}$Cs (660 keV) et $^{22}$Na (511 et 1 280 keV).

*Variation de l'efficacité avec l'angle solide.* — Dans le cas de l'utilisation d'un angle solide faible, on peut admettre que le faisceau de photons tombe normalement sur le cristal ; cette approximation a été utilisée pour l'étude des rayonnements secondaires accompagnant l'émission $\beta$, l'angle solide utilisé étant $\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{1\,600}$. Pour l'étude du rayonnement de freinage interne accompagnant la capture électronique du $^{131}$Cs, la source se trouvait près du cristal ; dans ces cas, l'épaisseur du cristal varie suivant l'angle de pénétration du rayonnement et il doit en être tenu compte dans le calcul de l'efficacité.

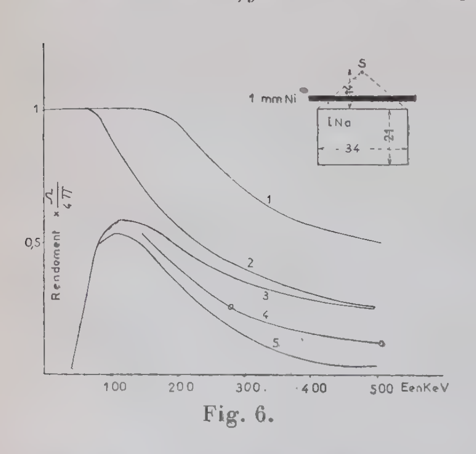


Fig. 6.

La figure 6 illustre le calcul du rendement d'un spectromètre γ en fonction de l'énergie des photons. Le détecteur est un cristal de INa de 21 mm d'épaisseur et 34 mm de diamètre, la source, supposée ponctuelle est située à 14 mm du cristal ; un écran de 1 mm de nickel se trouve entre la source et le cristal ; on néglige les fenêtres minces d'aluminium isolant le cristal et le photomultiplicateur. La courbe 1 donne le rendement total pour un faisceau des photons tombant normalement sur le cristal et sans écran ; dans la courbe 2 il est tenu compte de la variation d'efficacité due à l'angle solide, pour le dispositif décrit ; la courbe 3 donne le rendement total, compte tenu de l'absorption du rayonnement dans l'écran de nickel ; la courbe 4 donne la proportion de photons comptés dans le pic photoélectrique (rendement photoélectrique expérimental) ; la courbe 5 donne le rendement photoélectrique calculé.

Correction d'échappement. — Un photon d'énergie E absorbé dans un cristal de INa par effet photoélectrique donne naissance, si son énergie est suffisante, à la raie $X_K$ de l'iode. En général ce rayonnement $X_K$ est réabsorbé dans le cristal et l'énergie de l'impulsion observée correspond à l'énergie du photon absorbé. Mais si cette absorption se produit à la surface du cristal, le photon $X_K$ de réarrangement peut s'échapper du cristal et on observe, à la place de l'impulsion d'énergie E, une impulsion d'énergie E — 29 keV, 29 keV étant l'énergie du photon $X_K$ de l'iode. Ce phénomène est d'autant plus probable que l'énergie du photon incident est faible, mais s'annule

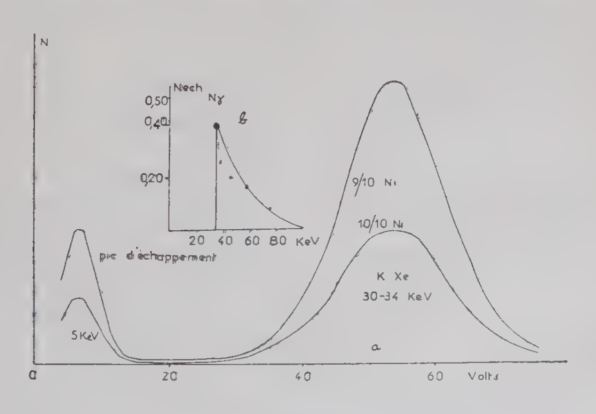



Fig. 7.

lorsque E devient inférieur à l'énergie limite d'excitation de la couche K de l'iode, soit 34 keV. La figure 7*a* montre l'existence de ce phénomène pour la raie X du xénon accompagnant la capture K pour le $^{131}Cs$ ; nous voyons que le rapport des intensités des pics de 5 keV (échappe-

ment) et 30 keV (raie $X_K$ du Xe) est indépendant de l'épaisseur de l'écran de nickel placé entre la source et le cristal ; ce qui indique que le cristal est responsable du pic de 5 keV. Le pic d'échappement, ici, est dû uniquement à l'absorption dans le cristal de la raie $K_\beta$ du Xe, la raie $K_\alpha$ ayant une énergie insuffisante pour exciter le niveau K de l'iode ; tenant compte de ce fait et sachant que le rapport des intensités

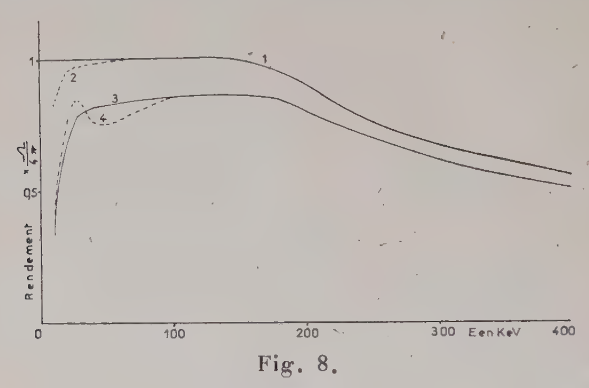



Fig. 8.

$K_\beta/K_\alpha$ pour $Z = 50$ est de l'ordre de 0,3, nous déduisons des courbes de la figure 8 que la probabilité d'échappement pour un photon de 34 keV est de l'ordre de 40 p. 100. Nous avons mesuré dans les mêmes conditions expérimentales le coefficient d'échappement en fonction de l'énergie en utilisant les raies X de 45 keV (K Tb), 57 keV (K Ta) et 75 keV (K Pb). La figure 7*b* donne le coefficient d'échappement, d'après ces mesures. La correction d'échappement devient négligeable pour les photons d'énergie supérieure à 100 keV.

Pour un spectre continu, la correction pour une énergie E se calcule en tenant compte du nombre de photons d'échappement pour cette énergie et du nombre de photons d'énergie E + 30 keV donnant des photons d'échappement d'énergie E ; cette concurrence diminue l'importance de la correction pour un spectre continu, importance dépendant beaucoup de la forme du spectre considéré. La figure 8 illustre le calcul du rendement, compte tenu de la correction d'échappement, pour le spectre continu X de freinage interne accompagnant la désintégration du $^{32}P$ et pour le cristal de 20 mm d'épaisseur sur 20 mm de diamètre ; pour le calcul de ces courbes il a été tenu compte successivement de l'efficacité de cristal (1), de l'absorption dans les écrans d'aluminium (2), de Be (3) et de la correction d'échappement (4).

Effet Compton. — Un rayonnement γ monoénergétique d'énergie E donne en spectrométrie à scintillations un pic photoélectrique d'énergie E et un fond continu dû aux photons absorbés par effet Compton,

uniforme en première approximation, entre O et E. Le rapport entre l'intensité du fond continu et du photopic croît avec l'énergie et a été mesuré pour le dispositif utilisé pour plusieurs raies monoénergétiques. Pour un spectre continu, la correction d'effet Compton a été effectuée de la façon suivante : le spectre continu théorique est décomposé en bandes d'énergies étroites : chaque bande, considérée comme une raie monoénergétique, est décomposée en un « pic photoélectrique » et un fond continu Compton, suivant les proportions déterminées expérimentalement pour une raie de même énergie. La sommation de toutes les répartitions donne la répartition spectrale compte tenu de l'effet Compton.

*Correction de résolution.* — La correction due à la résolution finie du spectromètre et variable avec l'énergie, se fait d'une façon analogue à la correction d'effet Compton, en remarquant qu'une raie γ monoénergétique donne expérimentalement approximativement une courbe de Gauss ayant une largeur relative à mi-hauteur de $\frac{2\sigma}{E} = aE^{-1/2}$ ; au cours de nos différentes expériences nous avons obtenu dans le meilleur cas $a = 1,6$ et dans le plus mauvais $a = 4$. Comme précédem-

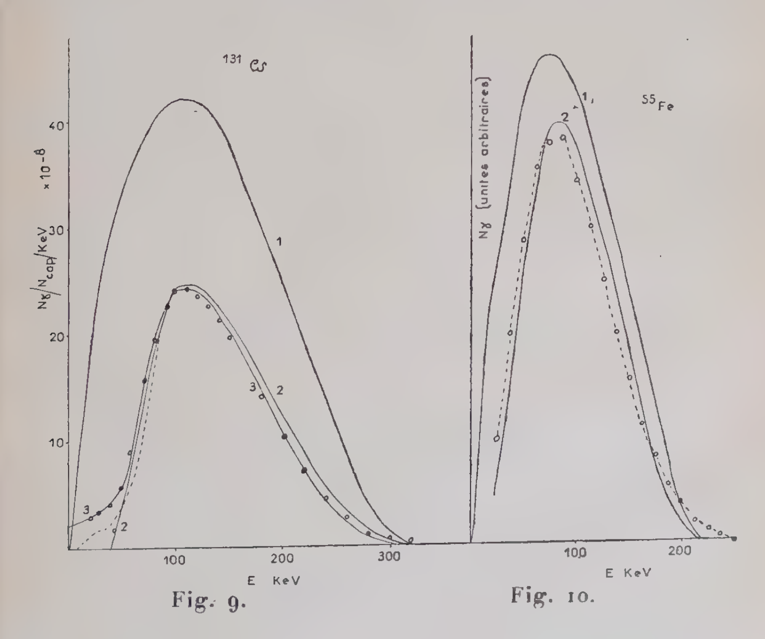



Fig. 9.

Fig. 10.

ment nous divisons le spectre théorique (corrigé des autres effets) en bandes étroites d'énergie. Chacune des bandes, considérée comme une raie monoénergétique, est transformée en une courbe de Gauss ayant

la même surface ; l'ordonnée de chaque point de cette courbe est donnée par $y = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$ avec N, surface de la bande considérée, ou intensité du rayonnement dans cette bande d'énergie ; $\sigma$ écart du maximum, exprimé en keV, à mi-hauteur, donné par $\frac{2\sigma}{E} = aE^{-1/2}$, en fait, déterminé expérimentalement, et $x = \frac{\Delta E}{\sigma}$, $\Delta E$ étant l'abscisse mesurée en keV.

Le spectre continu, corrigé de l'effet de résolution, est obtenu en sommant toutes les distributions ainsi calculées. Pour un spectromètre à bonne résolution, tel celui utilisé pour nos dernières expériences ($a = 1,6$) cette correction est négligeable sauf pour la fin du spectre. Ainsi, sur la figure 9 nous voyons pour le spectre de freinage interne du $^{131}$Cs, le spectre théorique brut (1), le spectre corrigé de rendement total du spectromètre (2), en pointillé la correction d'échappement, la correction d'effet Compton (3) et, finalement, les cercles indiquent les points du spectre, après la correction de résolution. La correction de résolution est importante dans la figure 10 qui donne les corrections sur le spectre de freinage interne du $^{55}$Fe, ce travail ayant été fait avec un spectromètre de mauvaise résolution ($a = 4$) ; l'effet Compton et l'échappement ont été négligés ici.

Pour l'étude des spectres de freinage interne accompagnant l'émission $\beta$ nous n'avons pas tenu compte de la résolution, la correction à introduire étant très faible devant les autres corrections et devant les erreurs statistiques.

## CHAPITRE III

### Étude et résultats expérimentaux.

***Préparation et étalonnage des sources.*** — $^{32}$P ($\beta$ d'énergie maximum 1,7 MeV, période 14,3 jours, spectre de forme permise $S_0$) : Nous avons utilisé une source de 1,35 mC, sans matière, fournie par Harwell (Angleterre). Nous n'avons décelé aucune impureté. La source a été déposée par évaporation sur la feuille mince de polystyrène (1 mg/cm²). Nous avons fait également plusieurs autres sources d'intensités plus faibles, jusqu'à 10 µC. Ces sources comparées au compteur à scintillations ont été ensuite étalonnées à l'aide d'une installation de compteur Geiger-Müller, en utilisant comme étalon $\beta$ une source de Ra(D + E + F) de 11 µC.

$^{90}$Y (énergie maximum, 2,2 MeV, période 2,7 jours, spectre de forme interdite $S_1$ (L1) : Source en provenance d'Oak-Ridge en équi-

libre avec $^{90}$Sr. Nous avons utilisé une source sans matière de 850 μC, séparée au laboratoire par chromatographie sur papier par M. Lederer (31). Nous avons utilisé la même méthode d'étalonnage que précédemment mais en laissant décroître la source initiale de $^{90}$Y. Toutefois l'étalonnage des deux sources n'a pu être fait qu'à 10 p. 100, ce qui constitue la principale cause d'erreurs dans ces résultats.

RaE : On a utilisé 2 mC de RaE sans matière et exempte de RaD ; l'analyse précise du spectre γ ayant montré l'absence complète de la raie de 47 keV du RaD. La source RaE fut préparée par P. Conte de l'Institut du Radium, suivant la méthode de Bouissières (12). Une préparation préliminaire RaE-RaD a été faite par électrolyse, le RaE a ensuite été purifié par la méthode à la dithizone et déposé sur un film de polystyrène de 1 mg/cm² par centrifugation de l'hydroxyde à l'état colloïdal.

***Importance du rayonnement excité dans la matière.*** — Dans la mesure du rayonnement de freinage interne, il est indispensable

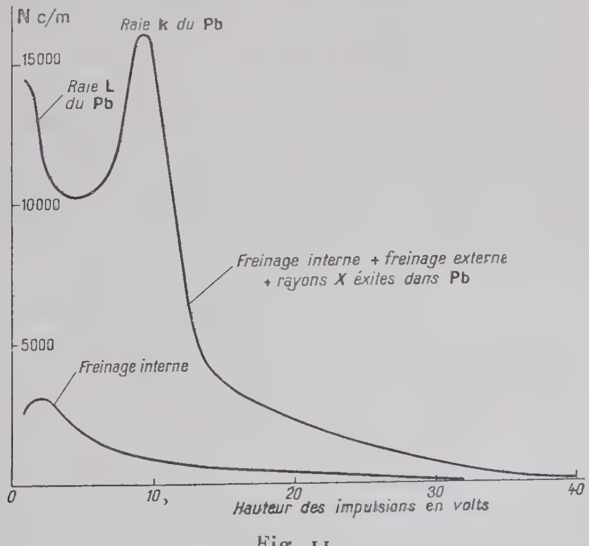



Fig. 11.

d'éviter de détecter le rayonnement X excité dans la matière par le passage des électrons : spectre continu de freinage externe et raies caractéristiques de la matière traversée par les électrons. Nous avons donc étudié l'influence de ces rayonnements dans nos mesures. Pour conserver le même rendement, nous avons utilisé le même dispositif (fig. 4) et placé sur la source des écrans successifs de Pb, Ta, Sn, Cu,

Al, Be, écrans suffisants pour absorber complètement les rayons β. La figure 11 représente le spectre du rayonnement X détecté en utilisant l'écran de Pb, en comparaison du spectre de freinage interne non corrigé. Voici les valeurs du rapport de l'intensité détectée due à l'excitation externe sur l'intensité du freinage interne, pour les différents écrans :

| Pb | Sn | Cu | Al | Be |
|---|---|---|---|---|
| 5,5 | 4 | 1,9 | 1,1 | 0,35 |

Nous voyons que pour le Be, l'intensité du rayonnement excité n'est que de 35 p. 100 de l'intensité du rayonnement interne. Nous avons vérifié qu'une source complètement entourée de Be ne rayonnait qu'une intensité inférieure à l'intensité du rayonnement de freinage interne. Avec le dispositif utilisé, et sans écran sur la source, l'intensité du freinage externe créé dans l'écran de Be de 1,15 g/cm² est de l'ordre de grandeur de l'intensité de freinage interne. En admettant une distribution isotropique de ce rayonnement, l'intensité du rayonnement externe détecté est inférieure à 1 p. 100 du rayonnement interne, l'écran de Be étant vu du détecteur sous un angle solide de $\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{400}$.

Production de rayons X caractéristiques de la matière traversée par les électrons du $^{32}$P et $^{90}$Y. — Les expériences décrites plus haut nous donnent le spectre du rayonnement X excité dans les différentes cibles par les électrons. Une analyse graphique des courbes obtenues tenant compte de la distribution gaussienne d'une raie monoénergétique et de la largeur de ces raies, nous permet de déterminer les intensités correspondant respectivement au freinage externe et au rayonnement X caractéristique. Tenant compte du rendement du compteur à scintillations, de la réabsorption des rayons X dans la cible, nous avons calculé le rendement énergétique ρ de production de la raie K caractéristique du Pb, Ta, Sn :

$$\rho = \frac{N_X E_X}{N_\beta E_\beta}.$$

$N_X$ étant le nombre de rayons X caractéristiques produits dans la cible, $E_X$ l'énergie du rayonnement X, $N_\beta$ le nombre de rayons β atteignant la cible, $E_\beta$ l'énergie moyenne du spectre β considéré. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de ρ ainsi trouvées :

| | E (MeV) | Cibles Sn | Ta | Pb |
|---|---|---|---|---|
| $^{32}$P . . | 0,7 | $4{,}2.10^{-3}$ | $3{,}6.10^{-3}$ | $3{,}6.10^{-3}$ |
| $^{90}$Y . . | 0,9 | $4{,}7.10^{-3}$ | $3{,}8.10^{-3}$ | $4{,}0.10^{-3}$ |

Nous estimons à 20 p. 100 l'erreur possible sur ces valeurs.

La valeur de ρ ainsi déterminée varie peu avec l'énergie des électrons et la charge Z du noyau cible. Ce résultat est en accord avec celui obtenu, au chapitre II, à partir des formules de Bethe, donnant le pouvoir d'arrêt des électrons dans la matière.

Avec le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du freinage interne la raie $X_K$ du plomb ne pouvait être créée que par le rayonnement X continu absorbé dans les parois du canaliseur. L'ionisation de la couche K peut être produite soit par effet direct d'un photon soit par l'intermédiaire d'un photoélectron ou d'un électron Compton. Mais d'une part l'intensité du rayonnement continu est faible au-dessus de l'énergie nécessaire pour exciter la raie K du plomb ; d'autre part les rayons $X_K$ sont rapidement réabsorbés dans le plomb s'ils ne sont pas produits à la surface ; la probabilité de détection diminue donc rapidement avec l'énergie croissante des photons responsables de l'ionisation. Finalement, dans le cas qui nous préoccupe, la probabilité de détection de la raie K du plomb est négligeable par rapport à l'intensité du rayonnement de freinage interne, ce qui a été vérifié expérimentalement, la raie de 75 keV n'ayant pas été observée, dans le cas du $^{32}$P et du $^{90}$Y. Toutefois, pour les mesures de l'ionisation interne accompagnant la désintégration β du RaE, nous avons utilisé un canaliseur en plomb doublé d'un anneau de cuivre suffisamment épais pour réabsorber les rayons $X_K$ du plomb.

***Freinage et ionisation internes***. — La faible probabilité des phénomènes observés, le nombre important de corrections à apporter aux résultats expérimentaux joints au manque de précision de l'étalonnage des sources β ne nous permettent pas d'espérer une comparaison très précise avec la théorie. Notre but était surtout d'obtenir un ordre de grandeur de l'intensité des phénomènes, la forme de la distribution spectrale du rayonnement X et de les comparer avec les prédictions théoriques. Pour les photons de grande énergie l'imprécision devient encore plus importante à cause de la faible intensité du rayonnement, l'efficacité décroissante du cristal et la prédominance de l'absorption par effet Compton. Nous nous sommes limités à l'étude des spectres jusqu'à 400 keV pour le $^{32}$P et le $^{90}$Y et 250 keV pour le RaE. Le nombre de photons d'énergie plus grande étant faible, leur contribution aux basses énergies par l'effet Compton peut être négligée. Nous avons comparé les spectres expérimentaux corrigés aux distributions théoriques calculées d'après Knipp et Uhlenbeck.

Etude du $^{32}$P. — Les résultats pour le $^{32}$P (39) sont donnés par la figure 12. Dans le domaine d'énergie étudié l'accord apparaît comme excellent tant au point de vue forme du spectre de freinage interne qu'au point de vue intensité. Toutefois nous observons par rapport à la théorie un excès de photons entre 50 keV et 200 keV. Cet excès ne se

présente pas sous la forme d'une raie et ne peut être imputé au rayonnement K du plomb excité dans les parois du canaliseur. Vers 350 keV les points expérimentaux se trouvent légèrement au-dessous de la courbe théorique ; cela pourrait être dû à une erreur systématique d'étalonnage

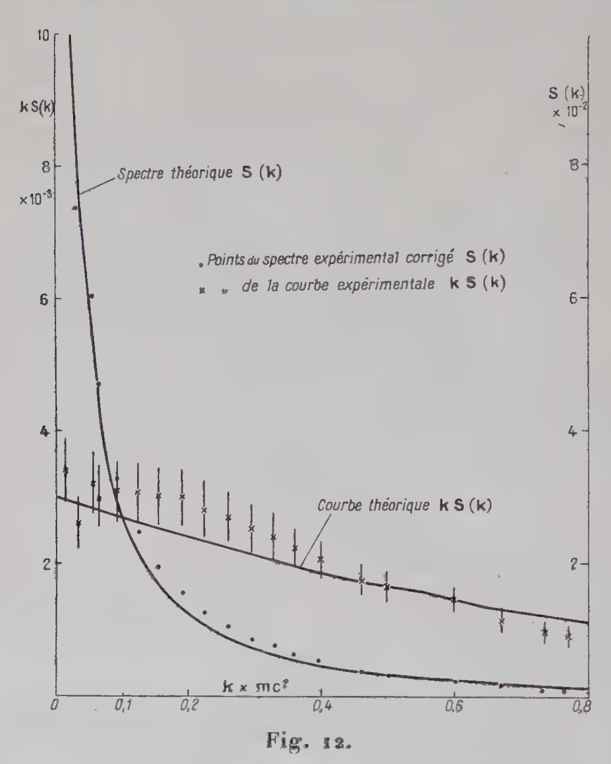



Fig. 12.

de la source et partiellement à la sous-estimation de l'effet Compton.

Entre 20 et 400 keV, nous trouvons une intensité de $7{,}5 . 10^{-3}$ photons émis par désintégration ; la théorie de Knipp et Uhlenbeck prévoit une intensité de $6{,}75 . 10^{-3}$ photons par désintégration dans les mêmes limites d'énergie. L'énergie émise sous forme de rayonnement électromagnétique est ainsi trouvée égale à $1{,}7 . 10^{-3}$ $mc^2$ par désintégration, pour l'ensemble des photons dont l'énergie est comprise entre 10 et 400 keV ; la théorie prévoit $1{,}55 . 10^{-3}$ $mc^2$ par désintégration.

Novey (46) étudiant le spectre du freinage interne du $^{32}P$ jusqu'à 250 keV trouve le même accord, avec également un excès dans la région de 100 keV. Bogliano, Madansky et Rasetti (11) trouvent également un excellent accord entre 30 et 150 keV sans observer un excès de photons. Plus récemment Lidén et Starfelt (33) ont étudié le $^{32}P$ jusqu'au delà

de 1 MeV ; ils ont analysé très soigneusement les différentes corrections et trouvent également un très bon accord ; toutefois, en plus de l'excès de photons constaté par nous, ils observent au delà de 500 keV un excès plus important croissant avec l'énergie. Renard (47) a étudié la région de basse énergie, entre 5 et 30 keV, du spectre de freinage interne du $^{32}P$ et indique également un bon accord.

ETUDE DU $^{90}Y$. — La figure 13 donne les résultats obtenus pour

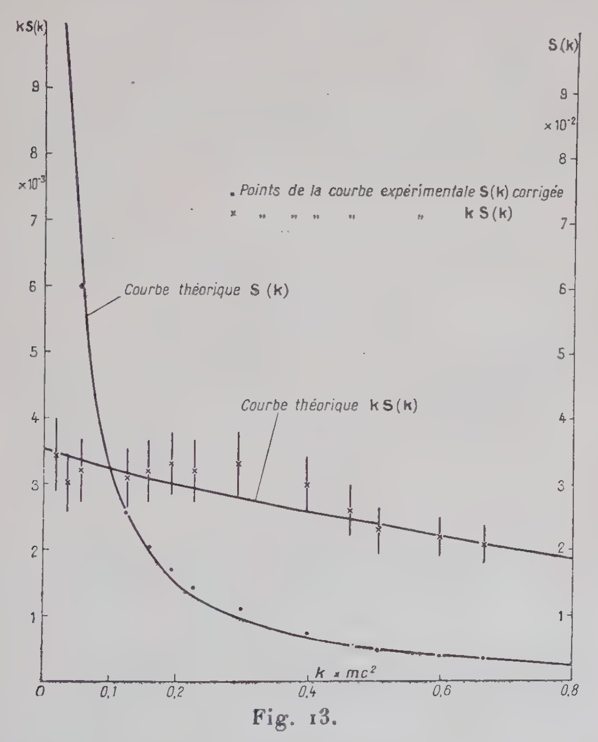



Fig. 13.

le $^{90}Y$ (39) (40) ; les courbes expérimentales de cette figure ont été tracées sans analyse détaillée de la région de basse énergie. Ici nous observons également un excès de photons entre 100 et 250 keV. L'intensité du rayonnement X de freinage interne, mesurée entre 20 et 400 keV est de $9{,}1 \cdot 10^{-3}$ photons par désintégration, le calcul prévoyant $9 \cdot 10^{-3}$. Dans les mêmes limites, l'énergie émise en rayonnement X a été trouvée égale à $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ mc² par désintégration, la théorie donnant $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ par désintégration.

Aucun autre travail, utilisant une méthode spectrométrique, n'a été publié jusqu'à présent sur le rayonnement de freinage interne du

$^{90}$Y. Nous ne pouvons comparer nos résultats qu'à ceux obtenus par Makiej (36) qui a utilisé une méthode d'absorption ; cet auteur compare les courbes d'absorption du rayonnement X continu dans différents écrans, déduction faite du rayonnement de freinage externe, avec les courbes d'absorption calculées en partant d'une distribution théorique. Mais le spectre théorique de freinage interne a été calculé par cet auteur à partir d'un spectre β erroné (échange de communications privées) et

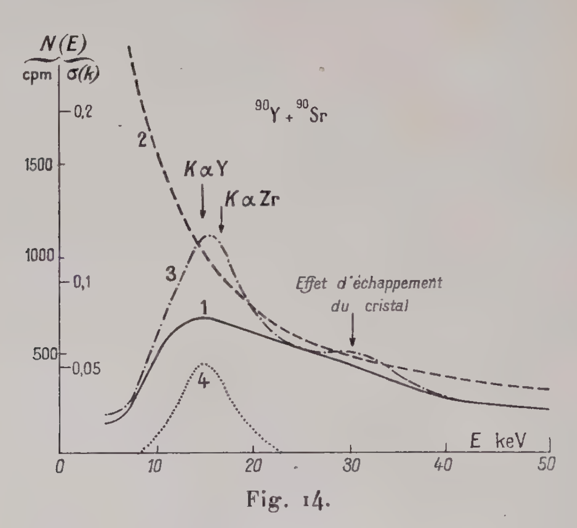



Fig. 14.

pour interpréter ses résultats expérimentaux il suggère la présence d'une raie γ de 1,5 MeV dans la désintégration du $^{90}$Y, dans une proportion de $5.10^{-4}$ γ par désintégration. Par contre, si l'on compare les résultats expérimentaux de cet auteur avec une courbe d'absorption calculée d'après le spectre de freinage tel que nous l'avons établi, il s'avère que ses résultats se rapprochent sensiblement des nôtres. D'autre part avec une source très intense du $^{90}$Y (∼ 5 mC) placée près du compteur à scintillations, les électrons étant absorbés par un écran de béryllium et le rayonnement γ filtré par un écran de plomb, nous avons recherché la présence d'une raie de grande énergie ; aucune raie n'a pu être décelée; la limite supérieure étant de $5.10^{-6}$ γ par désintégration.

La figure 14 donne l'analyse du spectre du rayonnement X dans la région comprise entre 10 keV et 50 keV, pour une expérience effectuée ultérieurement avec une source $^{90}$Sr — $^{90}$Y en équilibre.

La désintégration se fait suivant le schéma : $^{90}Sr \xrightarrow[20\,a]{} {}^{90}Y \xrightarrow[2,7\,j]{} {}^{90}Zr$. La raie observée vers 15 keV comprend les raies $X_K$ (non résolues) consécutives à l'ionisation interne accompagnant les désintégrations du $^{90}$Y et du $^{90}$Sr, dont les intensités doivent être sensiblement égales.

Le fond continu du rayonnement de freinage interne est dû essentiellement à la désintégration du $^{90}$Y ; le $^{90}$Sr émet en effet un spectre β dont l'énergie maximum est de 540 keV, et sa contribution au rayonnement de freinage interne est de l'ordre de 10 p. 100 par rapport à celui du $^{90}$Y (β de 2,2 MeV). Dans le tableau I sont comparés nos résultats (40) avec ceux d'autres auteurs et avec les valeurs calculées d'après la formule de Levinger. A partir de nos mesures expérimentales l'intensité relative de l'ionisation interne est donnée par : $I = \frac{N}{\rho R I_0}$ avec :

N : nombre d'impulsions comptées pour la raie.
ρ : rendement du spectromètre pour l'énergie considérée.
R : rendement de fluorescence pour le rayonnement X considéré.
$I_0$ : intensité de la source, déterminée d'après l'intensité du fond continu de rayonnement de freinage interne.

Le rendement de fluorescence est calculé d'après les formules semi-empiriques de Burhup (14) :

$$R_K = (1 + 1{,}12 . 10^6 Z^{-4})^{-1}$$
$$R_L = (1 + 6{,}4 . 10^7 Z^{-4})^{-1}.$$

L'intensité de l'ionisation interne par désintégration ($^{90}$Y → $^{90}$Zr) est prise égale à la moitié de l'intensité mesurée pour les désintégrations successives (Sr → Y → Zr).

TABLEAU I

*Intensité par émission β de l'ionisation interne du* RaE *et* $^{90}$Y.

| Nuclides | Raies | Energie keV | R | Résultats expérimentaux | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Michalowicz et Bouchez (40) | Renard (48) | Boehm et Wu (10) | Théorie de Levinger (30) |
| $^{90}$Y | K | 15 | 0,68 | $6{,}6.10^{-4}$ | $5{,}8.10^{-4}$ | | $5{,}9.10^{-4}$ |
| RaE | K | 80 | 0,97 | $1{,}3.10^{-4}$ | | $1{,}2.10^{-4}$ | $1{,}3.10^{-4}$ |
| — | L | 11 | 0,44 | $\sim 0{,}5.10^{-3}$ | $0{,}9.10^{-3}$ | $0{,}6.10^{-3}$ | $1{,}1.10^{-3}$ |

*Etude du* RaE. — La comparaison des résultats expérimentaux concernant le RaE avec la théorie présente une difficulté majeure due à l'imprécision sur la forme du spectre β de ce radioélément.

Le spectre du rayonnement X accompagnant la transition β que nous obtenons expérimentalement est donné dans la figure 15. D'après ces

résultats l'énergie émise sous forme de rayonnement de freinage interne est de $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ mc² par désintégration entre 25 keV et 250 keV. La valeur calculée est de $0{,}42 \cdot 10^{-3}$ et $0{,}36 \cdot 10^{-3}$ si l'on prend le spectre

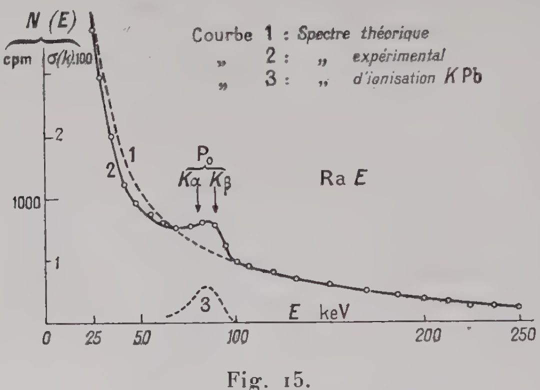



Fig. 15.

théorique calculé par Novey (46). L'accord est donc bon, avec la possibilité d'un léger excès de photons comme pour les autres nuclides étudiés.

Dans le spectre de la figure 15 apparaît nettement la raie $X_K$ du polonium due à l'ionisation interne de la couche K de l'atome résiduel. L'intensité relative de l'ionisation interne est donnée dans le tableau I. Avec le dispositif expérimental utilisé, le rendement du spectromètre chute rapidement dans la région de 10 keV ; nous avons toutefois essayé

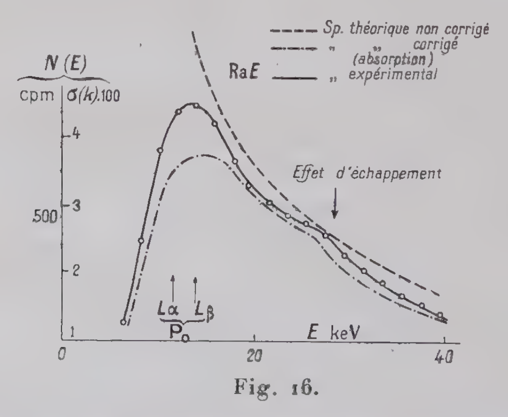



Fig. 16.

de détecter l'effet de l'ionisation interne dans la couche L (raie $X_L$ de 11 keV). La figure 16 donne l'analyse du spectre du rayonnement X obtenu entre 6 keV et 40 keV. Nous voyons d'après cette figure que si l'effet existe il ne nous est possible que de donner un ordre de grandeur de son intensité.

Tableau II

*Rayonnement de freinage interne accompagnant l'émission $\beta^-$.*

| Nuclides | Energie maximum des électrons en MeV | Auteurs | Domaine d'énergie étudié en keV | Intensité en $mc^2$/désint. | | I exp./I théor. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Exp. | Théor. | Moyenne | Limite supérieure |
| $^{90}$Y | 2,2 | Michalowicz (39). | 20 à 400 | $2,2.10^{-3}$ | $2,1.10^{-3}$ | 1,05 | 1,35 |
| $^{32}$P | 1,7 | Novey (46). | 20 à 250 | | | 1 avec excès à 100 keV | |
| | | Bogliano et al. (11). | 30 à 150 | $2,32.10^{-3}$ | $2,38.10^{-3}$ | 1 | |
| | | | | (Intensité extrapolée pour tout le spectre) | | | |
| | | Renard (47). | 5 à 30 | Accord forme et intensité | | | |
| | | Michalowicz (39). | 20 à 400 | $1,7.10^{-3}$ | $1,55.10^{-3}$ | 1,1 | 1,4 |
| | | Goodrich et Payne (21). | 50 à 900 | Accord avec forme permise, intensité non mesurée | | | |
| | | Lidén et Starfelt (33). | 20 à 1 100 | | | 1,2 | |
| $^{91}$Y | 1,5 | Bogliano et al. (11). | 30 à 150 | $1,9.10^{-3}$ | $1,97.10^{-3}$ | 1 | |
| | | | | (Intensité extrapolée pour tout le spectre) | | | |
| RaE | 1,2 | Novey (46). | 20 à 250 | | | 1 avec excès à 100 keV | |
| | | Bogliano et al. (11). | 30 à 150 | $0,84.10^{-3}$ | $1,11.10^{-3}$ | 0,85 | |
| | | | | (Intensité extrapolée pour tout le spectre) | | | |
| | | Michalowicz et Bouchez (40). | [illegible]5 à 250 | $0,4.10^{-3}$ | $0,42.10^{-3}$ | 0,95 | 1,4 |
| $^{143}$Pr | 0,92 | H. Langevin (26). | | | | 2 | |
| $^{147}$Pm | 0,225 | Boehm et Wu (10). | | | | 1 | |
| | | H. Langevin (27). | | $8,6.10^{-5}$ | $2,9.10^{-5}$ | 3 | |
| $^{35}$S | 0,167 | Boehm et Wu (10). | | | | 1 | |
| | | Starfelt et Svantesson (58). | | $2,23.10^{-5}$ | $1,7.10^{-5}$ | 1,35 | |
| | | H. Langevin (27). | | $3,2.10^{-5}$ | $1,7.10^{-5}$ | 2 | |

L'ensemble de nos résultats concernant l'ionisation interne, confrontés avec ceux obtenus par d'autres auteurs, est consigné dans le tableau I. Nous estimons à 10 p. 100 pour le $^{90}Y$ et à 15 p. 100 pour le RaE, les erreurs statistiques sur la mesure de l'intensité des raies. Pour estimer la précision de ces résultats il faut également tenir compte de l'imprécision sur l'étalonnage des sources que nous estimons à 10 p. 100, ainsi que de l'erreur possible sur l'étalonnage du spectromètre estimée également à 10 p. 100; en plus, pour RaE, l'imprécision sur la forme du spectre β peut introduire une erreur de l'ordre de 10 p. 100 sur l'intensité du rayonnement X de freinage interne qui nous sert de référence.

En ce qui concerne le rayonnement d'ionisation interne, nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas de désaccord expérience-théorie ; mais dans l'état actuel de la précision dans ce type de mesures il est impossible de se prononcer pour l'une ou l'autre valeur donnée par différents théoriciens.

Discussion des résultats concernant le freinage interne. — Nous résumons dans le tableau II l'ensemble des résultats concernant le rayonnement de freinage interne accompagnant l'émission β ; nous ne notons dans ce tableau que les travaux effectués par une méthode spectrométrique donnant une comparaison directe avec le spectre théorique. Il contient particulièrement les récents résultats obtenus par Mme H. Langevin sur les émetteurs β de faible énergie (26), (27), (28) et qui présentent des excès de photons importants par rapport aux prévisions. En ce qui concerne nos résultats, la dernière colonne donne la limite supérieure de l'excès de photons par rapport aux prévisions théoriques, compte tenu des erreurs possibles (statistiques, étalonnages des sources et spectromètre).

Les résultats pour les émetteurs β de grandes énergies ($^{32}P$ : 1,7 MeV, $^{90}Y$ : 2,2 MeV, $^{91}Y$ : 1,5 MeV, RaE : 1,2 MeV) montrent un bon accord avec la théorie de Knipp et Uhlenbeck, calculée pour des transitions permises, à condition de prendre pour forme du spectre β la forme expérimentale. Ce fait, joint au peu de précision des mesures inhérent à ce type d'expérience, la première conclusion que nous pouvons tirer est que la mesure de l'intensité et de la forme du spectre de freinage interne ne peut nous renseigner sur la structure nucléaire.

Mis à part le RaE où il y a une imprécision sur le spectre théorique de freinage interne, nos mesures ainsi que celles d'autres auteurs laissent suggérer qu'il y aurait un léger excès de photons par rapport aux prévisions théoriques, se manifestant particulièrement dans la région de 100 à 200 keV dans le cas du $^{32}P$ et du $^{90}Y$.

Plusieurs causes peuvent contribuer à cet excès :

*a*) Nous avons supposé la contribution en photons de freinage externe inférieure à 1 p. 100 en admettant que le radiateur de béryllium absorbant les électrons émet le rayonnement de freinage externe

d'une façon isotropique. En réalité, il faudrait tenir compte de l'émission favorisée dans la direction des électrons incidents.

*b*) Nous avons négligé les photons diffusés par effet Compton sur les parois du canaliseur et détectés par le cristal d'iodure de sodium. Cet effet est en réalité faible, le nombre de photons de grande énergie pouvant être absorbés dans les parois et donner lieu à un photon diffusé étant lui-même très faible.

*c*) Enfin, rappelons que les calculs théoriques ont été faits en négligeant l'influence du champ coulombien du noyau. Cette approximation est certainement justifiée lorsque l'énergie des électrons est grande et la charge Z du noyau émetteur suffisamment petite. Toutefois, l'introduction d'un terme d'interaction coulombienne dans le calcul pourrait donner une contribution non négligeable au rayonnement de freinage interne, même dans le cas du $^{32}$P et du $^{90}$Y ; ce fait est particulièrement suggéré par les résultats de Mme H. Langevin sur le $^{35}$S, le $^{147}$Pm et le $^{143}$Pr. Quoi qu'il en soit, pour les nuclides que nous avons étudiés et à la précision actuelle des mesures, la théorie de Knipp et Uhlenbeck apparaît comme satisfaisante.

## DEUXIÈME PARTIE

## Rayonnement de freinage interne accompagnant les transitions par capture électronique.

### CHAPITRE PREMIER

### Généralités.

***Historique***. — Le processus de capture électronique est décrit de la façon suivante : un proton nucléaire absorbe un électron orbital, se transforme en neutron et l'énergie disponible est emportée par un neutrino et éventuellement par un ou plusieurs photons si le noyau final se trouve à l'état excité. Mis à part les photons monoénergétiques nucléaires, dès 1935, Möller envisageait la possibilité de l'émission d'un rayonnement électromagnétique lié au processus de capture, l'énergie disponible étant répartie entre le neutrino et un photon. La probabilité d'un tel rayonnement appelé par analogie avec l'émission β, rayonnement de freinage interne, a été calculée pour la première fois par Morrisson et Schiff (45) en 1940. La première mise en évidence d'un tel rayonnement a été effectuée pour le cas du $^{55}$Fe en 1946 par Bradt et al. (13). Depuis, de nombreuses études ont été faites, mais sur un nombre très restreint de radioéléments parmi ceux se désintégrant

par capture électronique ($^{55}Fe$, $^{37}A$, $^{71}Ge$, $^{131}Cs$, $^{59}Ni$). La raison pour laquelle si peu de nuclides ont été étudiés s'explique par le fait que la probabilité d'un tel rayonnement est très faible, de l'ordre de $10^{-5}$ à $10^{-4}$ photons par désintégration répartis dans un spectre continu ; il est donc nécessaire de disposer de sources intenses très pures et d'autre part, ne pas être gêné par des rayonnements discrets d'origine nucléaire ou par un autre rayonnement X continu. Toutefois, de telles mesures ont été effectuées sur le $^{204}Tl$ ($\beta$ et 1,5 p. 100 de capture K) (17), le $^{103}Pd$ (plusieurs raies $\gamma$ entre 40 keV et 500 keV) (49) et le $^{51}Cr$ (une raie $\gamma$ intense de 320 keV) (15). Mais il semble difficile d'effectuer des comparaisons valables avec la théorie à partir de telles expériences.

L'étude des nuclides se désintégrant par capture électronique pure (sans émission de photons de désexcitation) a montré que la théorie de Morrisson et Schiff n'est satisfaisante qu'en première approximation ; le nombre de photons observés aux basses énergies des spectres est en général plus important que celui prévu ; dans le cas bien caractéristique du $^{131}Cs$ l'excès de photons est considérable (près de 200 p. 100) et couvre presque tout le spectre. Un travail théorique récent de Glauber et Martin (20) semble donner une interprétation convenable à cette anomalie.

***Rappels des résultats théoriques***. — Morrisson et Schiff ont calculé la forme et l'intensité du spectre continu du rayonnement de freinage interne accompagnant la capture électronique en faisant certaines approximations : 1) ils négligent les captures autres que celles provenant du niveau K ; 2) ils négligent l'effet du champ coulombien du noyau. Ils considèrent un électron dans son état initial $s$ rayonnant un quanta d'énergie $k$ puis capturé à partir de l'état intermédiaire $s'$. Le photon émis est un dipôle magnétique (M1) ayant son origine dans l'interaction de l'électron avec le champ électromagnétique. Pour une transition permise, la probabilité $P_K dk$ pour qu'un électron rayonne un quanta d'énergie comprise entre $k$ et $k + dk$ avant d'être capturé est alors donnée par :

$$P_K dk = \frac{\alpha}{\pi}\left(1 - \frac{k}{W}\right)^2 \frac{k}{(mc^2)^2} dk = \frac{N_{\gamma K}}{N_c} \tag{1}$$

avec $\alpha = \frac{1}{137}$ constante de structure fine.

W = énergie disponible = $W_0 - E_K$ = énergie de la transition — énergie de liaison de l'électron sur la couche K.

$N_{\gamma K}$ le nombre de photons émis avec une énergie comprise entre $k$ et $k + \Delta k$.

$N_c$ nombre de captures K.

La probabilité totale d'émission d'un photon par capture est donc :

$$\frac{N_\gamma}{Nc} = \int_0^W P_K dk = \frac{\alpha}{12\pi}\left(\frac{W}{mc^2}\right)^2, \tag{2}$$

$N_\gamma$ étant le nombre total de photons de freinage interne émis dans tout le spectre.

Le spectre du freinage interne se calcule d'après l'équation (1), si l'on connaît l'énergie de la transition. En fait, l'équation (1) peut s'écrire sous la forme :

$$\sqrt{\frac{N_{\gamma K}}{k}} = \text{constante}.(W - k).$$

D'après les valeurs expérimentales de $N_{\gamma K}$ et $k$ on peut donc tracer un diagramme linéaire du type droite de Kurie qui coupe l'axe des énergies au point W.

L'intérêt majeur du spectre de rayonnement de freinage interne réside justement dans le fait qu'il nous permet d'accéder directement à l'énergie de la transition.

Pour interpréter les désaccords observés particulièrement aux basses énergies entre l'expérience et la théorie, Glauber et Martin (20) ont repris les calculs sans introduire les approximations de Morrisson et Schiff. Ils arrivent aux conclusions suivantes : 1° le spectre du rayonnement de freinage interne accompagnant la capture d'électrons 1*s* a la forme et l'intensité prévues par Morrisson et Schiff ; la contribution au spectre des électrons 2*s* a une forme identique mais une intensité beaucoup plus faible ; 2° le rayonnement du type E1 accompagnant les transitions à partir d'états *p* a une intensité faible aux grandes énergies mais très importante près des raies X caractéristiques. L'excès de photons est dû soit à la capture d'électrons 2*s* et 2*p*, soit surtout à la capture d'électrons *s* suivie par une transition radiative à partir d'un état *p* supérieur. Dans ce dernier cas, du fait de la non-conservation de l'énergie dans l'état intermédiaire, le processus diffère d'une capture normale suivie d'une émission d'une raie X caractéristique. En ne considérant que la capture K et la capture L, trois cas sont physiquement possibles.

1) Capture d'un électron K(1*s*) ; on observe un photon de « freinage » d'énergie $k$ rayonné par l'électron et un rayon $X_K$ ; ces deux phénomènes indépendants sont en coïncidence dans le temps.

2) Capture d'un électron L(2*s*) ; même processus, mais le photon rayonné est en coïncidence avec un rayon $X_L$.

3) Capture d'un électron K(1*s*) sans émission de photon de freinage ; mais un électron L(2*p*) passe au niveau 1*s* en rayonnant une énergie $k$. On observe alors un photon d'énergie $k (0 < k < W)$ en coïncidence avec un rayon $X_L$ dû au réarrangement consécutif.

D'après ce schéma, la partie du spectre du rayonnement de freinage interne en coïncidence avec la raie $X_K$ doit avoir la forme et l'intensité prévue par la théorie de Morrisson et Schiff. Les photons dus aux phénomènes du type 2) et 3) sont en coïncidence avec les rayons $X_L$ et

constituent l'excès constaté expérimentalement. D'après Glauber et Martin, cet excès doit croître par rapport au rayonnement du type 1) comme le carré de la charge Z du corps radioactif ; ce fait expliquerait l'excès considérable de photons observés pour le $^{131}$Cs ($Z = 55$).

## CHAPITRE II

### Méthodes expérimentales.

***Spectrométrie simple.*** — Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé et décrit dans la première partie de ce travail. Mais ici les sources radioactives étudiées peuvent être placées près du détecteur, les phénomènes de freinage et d'ionisation externe n'intervenant pas comme c'était le cas pour les transitions β. Dans ces conditions, le grand rendement du spectromètre nous permet d'observer une intensité de rayonnement de freinage suffisante avec les sources que nous avons pu obtenir. Par contre, la correction d'efficacité du cristal est plus importante dans ce cas à cause du grand angle solide utilisé (voir chapitre II, première partie).

***Spectrométrie à coïncidences rapides.*** — Indépendamment du dispositif déjà décrit, nous avons utilisé un spectromètre γ à coïncidences du type lent-rapide. Un tel appareillage avait été étudié et mis au point au laboratoire par MM. L. Dick, R. Faucher, N. Perrin et H. Vartapetian (18) pour leur travail de spectrométrie. Sur leurs indications nous avons construit et mis au point un ensemble analogue. La figure 17 donne le schéma de principe de cet ensemble spectrométrique tel qu'il a été utilisé par nous pour l'étude du $^{131}$Cs.



Fig. 17.

Description du spectromètre a coïncidences. — Les deux détecteurs sont constitués par deux cristaux d'iodure de sodium de 2,5 cm de diamètre sur 2,5 d'épaisseur, montés sur deux photomultiplicateurs d'électrons du type EMI 62-62. La cathode de chaque pho-

tomultiplicateur est portée à — 2 000 V par rapport à l'anode collectrice. Les impulsions négatives sont recueillies sur les anodes, écrêtées, amplifiées et mises en forme par des câbles d'impédance caractéristique 150 Ω. Les deux impulsions, d'un temps de montée de l'ordre de $10^{-8}$ sec et d'une largeur à la base de l'ordre de $3 10^{-8}$ sec, sont envoyées sur les deux grilles d'un tube électronique du type 6BN6 qui délivre une impulsion lorsqu'elles sont en coïncidence. Les impulsions de coïncidence sont amplifiées et discriminées, ce qui permet le choix du temps de résolution. L'impulsion est enfin mise en forme à une largeur de $2 \; 10^{-6}$ sec. Cet ensemble est noté sur la figure par la voie coïncidences rapides « CR ». Simultanément les impulsions non saturées (hauteur d'impulsion proportionnelle à l'énergie du photon absorbé) sont recueillies dans chaque voie sur une dynode intermédiaire du photomultiplicateur et amplifiées. Dans la voie I, un analyseur d'énergie à un canal du type C. W. Johnstone (23) sélectionne une raie du spectre γ détecté. Les impulsions de cette raie sont mises en coïncidence avec les impulsions de la voie « coïncidences rapides » ; ce deuxième système de coïncidences est noté sur la figure « CL » (coïncidences lentes). Ainsi, on sélectionne parmi toutes les coïncidences celles qui le sont avec la raie d'énergie choisie. A l'aide d'un troisième système incorporé dans la voie II, on détermine les coïncidences entre cette raie et les autres raies du spectre γ détectées par le compteur II. Dans la voie II on a intercalé une ligne à retard de 2 μsec qui compense le retard introduit par le sélecteur de la voie I, ainsi qu'un système de blocage linéaire. Le blocage « ouvert », le sélecteur à 10 canaux analyse le spectre des impulsions arrivant dans cette voie. Le blocage « fermé », les impulsions ne passent dans le sélecteur que si elles sont en coïncidence avec les impulsions d'une autre voie. Ainsi, on trace d'abord le spectre du rayonnement détecté par la voie II et ensuite, en bloquant le système, le spectre des coïncidences avec la raie sélectionnée dans la voie I. Ce système s'est révélé très stable pour la durée des expériences et les résultats sont reproductibles une heure après la remise en marche de l'appareillage. Il permet d'obtenir un temps de résolution variable de $5 \; 10^{-9}$ sec à $3 . 10^{-8}$ sec ; le temps de résolution est mesuré, après la triple coïncidence, par l'introduction de câbles de retards variables dans chacune des voies du système « coïncidences rapides ».

Spectrométrie en coïncidence. — L'appareillage a été testé au point de vue linéarité, rendement en coïncidences et temps de résolution. Nous avons utilisé à cet usage le $^{22}$Na (coïncidences 511-511 keV), le $^{102}$Rh auparavant étudié par MM. Dick et al. (18), et une source contenant un mélange de $^{153}$Gd et $^{152-154}$Eu. La figure 18 donne en trait plein une partie du spectre du $^{102}$Rh et en pointillé le même spectre en coïncidence avec la raie de 20 keV ; nous voyons que la raie X de 20 keV est en coïncidence avec toutes les raies et que le spectromètre reste

linéaire après introduction du blocage. La figure 19 donne en trait plein une partie du spectre du $^{22}$Na et en pointillé le même spectre en coïnci-

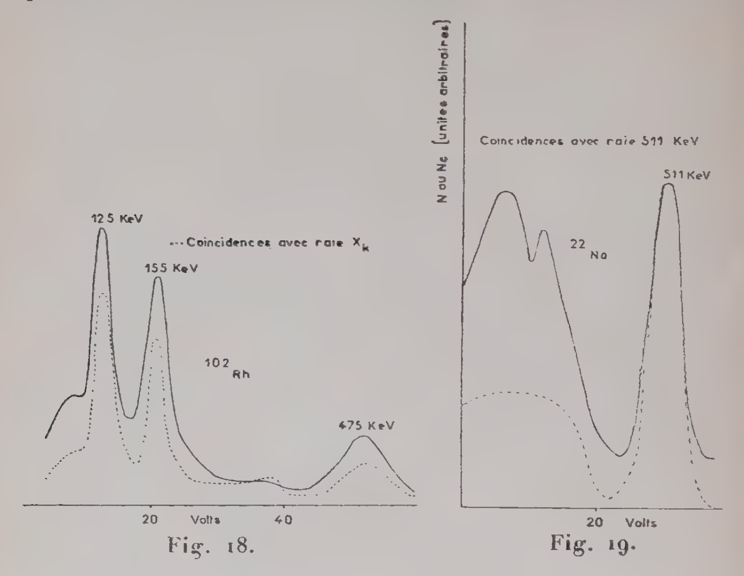



Fig. 18.

Fig. 19.

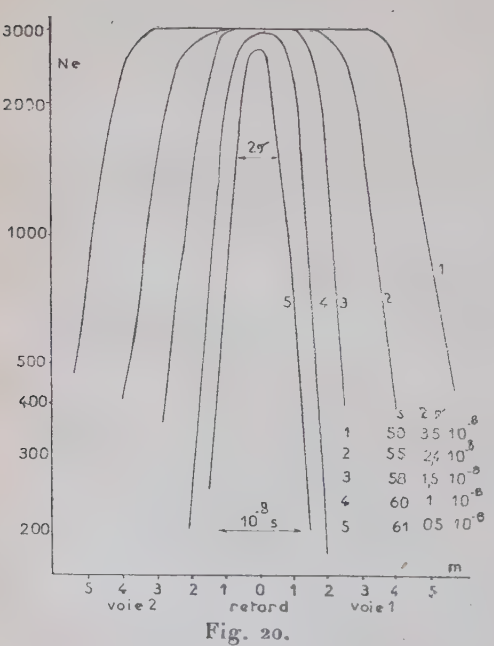



Fig. 20.

dence avec la raie de 511 keV, les deux détecteurs étant placés à 180° ; la raie de 511 keV d'annihilation est en coïncidence soit avec la raie photoélectrique de 511 keV, soit avec un électron Compton dû à cette raie ; mais les photons diffusés disparaissent dans le spectre en coïncidence.

Temps de résolution et rendement (511-511 keV). — La figure 20 donne pour les coïncidences 511-511 keV du $^{22}$Na le nombre de coïncidences comptées en fonction du retard introduit dans chaque voie et

en fonction du seuil *s* de discrimination des coïncidences ; les retards sont indiqués en mètres de câble, 1 m introduisant un retard de $4.10^{-9}$ sec. Nous constatons que le rendement est maximum à partir d'un temps de résolution de $10^{-8}$ sec, dans ce cas ; ce rendement, d'après les prévisions théoriques, est supérieur à 95 p. 100.

Coïncidences avec une raie de faible énergie. — Dans l'expérience dont les résultats sont indiqués sur la figure 21 nous avons laissé le

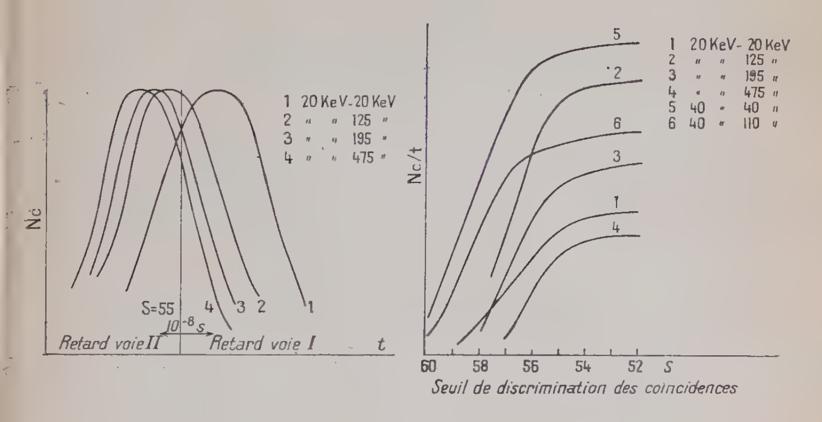



Fig. 21.

Fig. 22.

seuil *s* fixe mais suffisamment faible pour avoir un grand rendement, et étudié, en fonction du retard, les coïncidences de la raie de 20 keV du $^{102}$Rh avec les raies de 20, 125, 195 et 475 keV. Nous voyons que la position du maximum se déplace avec l'énergie de la raie ; entre les coïncidences 20-20 keV et 20-475 keV la position du maximum se déplace de $1,2.10^{-8}$ sec ; le déplacement est surtout important lorsqu'on passe des coïncidences 20 keV-20 keV aux coïncidences 20 keV-125 keV. Le même test a été effectué avec les coïncidences 40 keV-40 keV et 40 keV-(103, 120) keV du Gd-Eu.

Lorsque l'on modifie le seuil *s* de la discrimination des coïncidences on change le temps de résolution (τ décroît quand *s* croît), mais la position du maximum pour un même couple de raies ne change pas. En nous plaçant sur la position du maximum nous avons étudié la variation du nombre de coïncidences en fonction du temps de résolution pour plusieurs couples de raies. La figure 22 donne les résultats de cette étude ; le nombre de coïncidences détectées en fonction du temps de résolution croît d'abord rapidement puis devient constant, aux coïncidences fortuites près. Il est évident que les plateaux de ces courbes indiquent que

le rendement des coïncidences pour le couple de raies considérées a atteint le maximum ; pour les coïncidences avec une raie de 30 keV le rendement maximum est supérieur à 90 p. 100 d'après les prévisions théoriques.

Tous ces résultats sont en accord avec ceux déduits des courbes théoriques de coïncidences instantanées calculées par MM. Dick et al.

## CHAPITRE III

### Études et résultats expérimentaux.

***Nécessité d'une capture simple ; cas du*** $^{103}$Pd. — A cause de la faible probabilité du rayonnement de freinage interne, en plus de la nécessité de disposer de sources très pures, il est aussi indispensable,

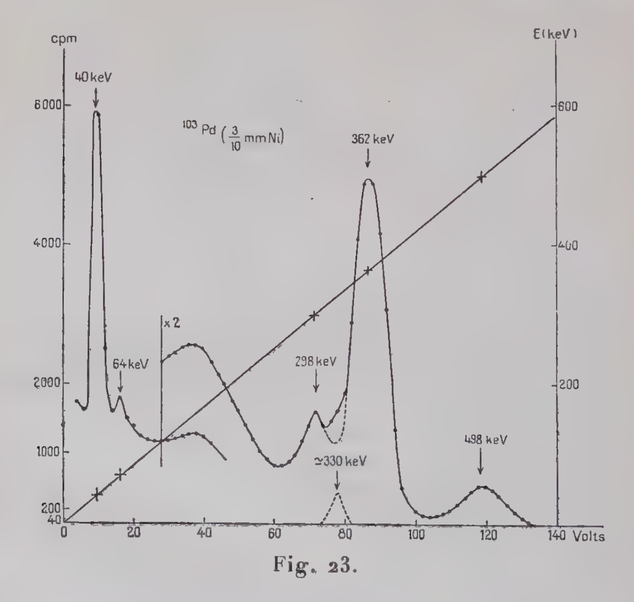



Fig. 23.

pour effectuer une étude assez précise de l'intensité et de la forme du spectre, que la capture soit simple. Toutefois si les raies $\gamma$ existantes ont des énergies assez faibles par rapport à l'énergie de la transition, il est encore possible d'obtenir, au moins partiellement, la forme et l'intensité du spectre de freinage interne et surtout de mesurer l'énergie de la transition par l'étude de la fin du spectre. C'est dans ce sens que nous avons entrepris l'étude du $^{103}$Pd (3) en collaboration avec MM. Avignon

et Bouchez. D'après des travaux antérieurs le $^{103}$Pd était supposé se désintégrer par une capture électronique aboutissant au niveau isomérique de 40 keV du $^{103}$Rh, de période 57 minutes (4) ; d'autre part le rayonnement de 40 keV étant converti, cela ne pouvait que faciliter notre étude du spectre continu. Au cours de notre étude nous avons reçu les premiers résultats d'un travail analogue effectué à Utrecht (49) et signalant la présence de plusieurs raies de faible intensité jusqu'à 500 keV. Nous avons pu confirmer et préciser ces résultats.

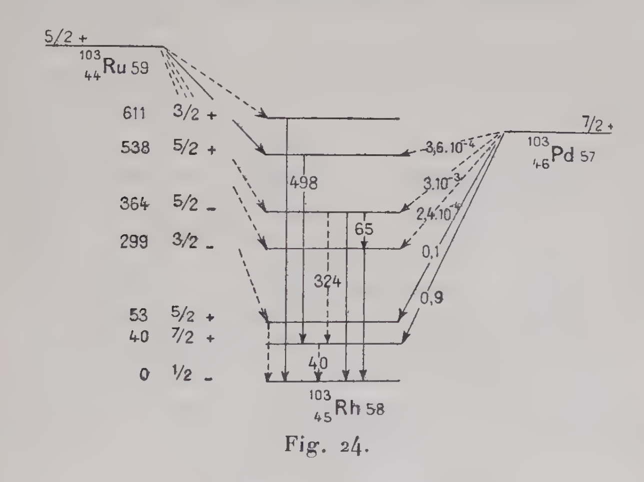



Fig. 24.

Nous avons utilisé une source très intense de quelques centaines de μC, obtenue par réaction ($p$, $n$) au synchro-cyclotron d'Amsterdam. Cette source a été purifiée au laboratoire par chromatographie sur papier par M. Lederer (3). L'étalonnage en intensité a été effectué par rapport à la raie X de 20 keV dont nous avons mesuré l'absorption dans des écrans de cuivre et de nickel. La figure 23 donne les spectres des raies γ accompagnant la désintégration du $^{103}$Pd. Le schéma de désintégration proposé, compte tenu des résultats de l'étude des électrons de conversion, est donné par la figure 24. En remarquant que la raie de 611 keV observée dans la désintégration du $^{103}$Ru (Ru → Rh) n'apparaît pas pour le $^{103}$Pd, on peut estimer que l'énergie de la transition $^{103}$Pd → $^{103}$Rh est de l'ordre de 550 keV. Avec une telle valeur de l'énergie de transition, l'intensité du rayonnement de freinage interne serait de l'ordre de .$10^{-4}$ photons par désintégration, soit environ 1/10 de l'intensité des rayonnements γ nucléaires (la raie de 40 keV non comprise). Il est donc très difficile dans ces conditions de déduire du spectre observé la partie due au freinage interne.

Des résultats analogues ont été obtenus par Saraf (50).

***Etude du*** $^{55}Fe$ (42). — Préparation de la source. — Le $^{55}Fe$ (période 3 ans) se désintègre par capture électronique sans émission de raies de désexcitation nucléaire. Quand nous avons entrepris l'étude de ce nuclide il n'était pas possible d'obtenir une source sans matière, par réaction nucléaire $^{55}Mn$ ($p$ ; $n$) $^{55}Fe$, d'une intensité suffisante. Nous avons utilisé une source provenant d'Oak Ridge, Fe, ($n$, $\gamma$), sous forme de $Cl_2Fe$. Cette source contenait une proportion appréciable d'impureté radioactive. La purification effectuée par M. Lederer par chromatographie sur papier (31) et l'étude consécutive au spectromètre $\gamma$ à scintillations a montré que cette impureté était du $^{60}Co$ (46). Aucune trace d'impureté ne subsistait dans le $^{55}Fe$ après purification. Le chlorure de fer a été réduit sous forme d'oxyde $Fe_2O_3$.

Etalonnage. — Nous avons préparé deux sources minces pesées à la micro-balance (1,6 mg, soit $2 . 10^{-3}$ mg/cm² et 7,7 mg, soit $10^{-2}$ g/cm²) et une source épaisse (99 mg, 0,5 g/cm²), déposées sur feuilles minces de polystyrène ($\sim$ 1 mg/cm²). L'intensité absolue de ces sources a été obtenue à partir des deux sources minces mesurées à l'aide d'une chambre d'ionisation $4\pi$ remplie d'argon à 3 kg/cm² de pression. Le rayonnement $X_K$ de 6 keV était complètement absorbé (mieux qu'à 1 p. 1 000), dans le volume utile de la chambre à une pression de 2 kg/cm². L'électrode collectrice est reliée à la grille d'une lampe électromètre et le courant absolu d'ionisation est mesuré par la méthode de Townsend. L'intensité de la source exprimée en nombre de désintégrations par seconde est alors donnée par :

$$N = \frac{I}{e} w \frac{1}{E_K} : \frac{1}{R_K} \cdot f,$$

I étant l'intensité du courant d'ionisation mesuré en u. e. s., mouvement propre déduit ; $e$ la charge électronique en u. e. s., $w$ l'énergie nécessaire pour créer une paire d'ions dans l'argon ; $E_K$ l'énergie des photons $X_K$ ; $R_K$ le rendement de fluorescence pour la raie $X_K$ du Mn ; $f$, un facteur de correction pour l'absorption du rayonnement $X_K$ dans la matière de la source et le polystyrène. L'intensité spécifique, absolue par milligramme de matière radioactive, ainsi calculée a été trouvée identique pour les deux sources minces à 2 p. 100 près. Nous avons d'autre part mesuré l'intensité spécifique relative pour cinq sources de masses différentes, à la chambre d'ionisation remplie d'air et au compteur Geiger ; elle a été trouvée constante à 5 p. 100 près en utilisant les valeurs de $f$ calculées. Nous avons ainsi pu déterminer l'intensité absolue de la source épaisse qui a servi pour l'étude du rayonnement de freinage interne. Cette intensité correspondait à $(1,1 \pm 0,1) . 10^7$ captures K par seconde, soit 300 μC.

Résultats. — L'étude du rayonnement continu a été effectuée à l'aide du spectromètre $\gamma$ à scintillations en utilisant un cristal de INa de 9 mm

d'épaisseur et 1 cm² de surface utile. La figure 25 donne le spectre du freinage interne expérimental comparé aux spectres théoriques corrigés et calculés pour des énergies maxima de 200 et 225 keV. Pour la

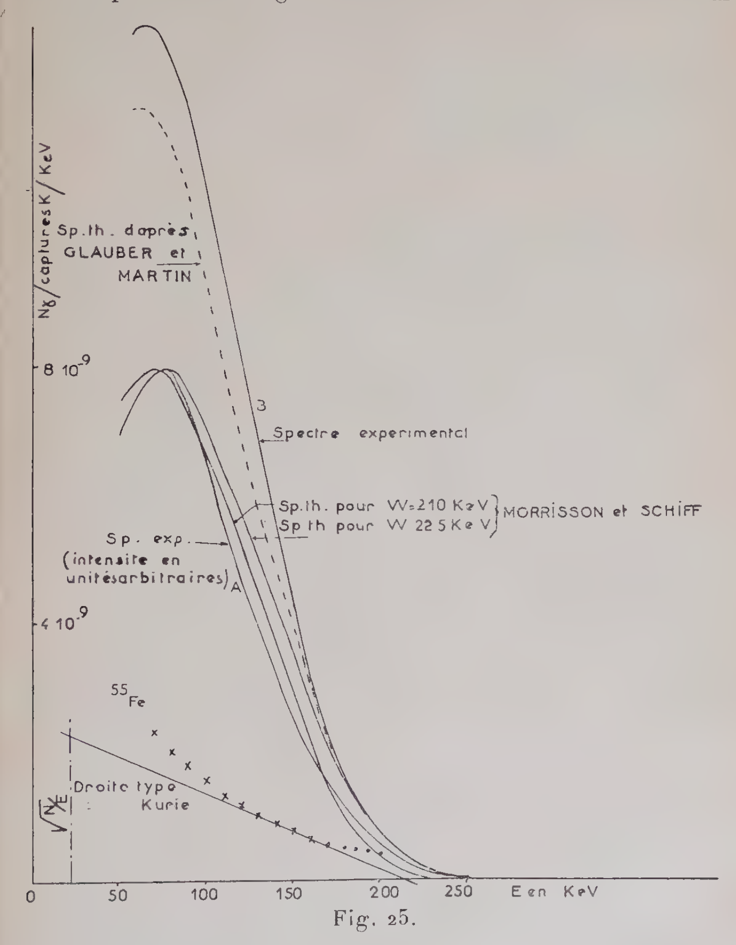



Fig. 25.

comparaison des formes, la courbe expérimentale (A) a été raccordée aux courbes théoriques à leur maxima d'intensité qui se trouve vers 70 keV. La droite du type Kurie déduite du spectre expérimental, corrigé du rendement, indique une énergie maximum de 215 ± 10 keV soit une énergie de la transition : $W_0 = 222 \pm 10$ keV. La mesure d'une part de l'intensité totale du rayonnement de freinage entre 50 keV et le maximum et d'autre part de l'intensité absolue de la source, compte tenu du rendement du spectromètre à scintillations, nous donne :

$\left(\frac{N_\gamma}{N_C}\right)_{exp} = 4 \pm 1 . 10^{-5}$ photons par capture K. La théorie de Morrisson et Schiff prévoit dans le même domaine d'énergie $\left(\frac{N_\gamma}{N_C}\right)_{th} = 2,7 . 10^{-5}$ pour $W = 215$ keV. La courbe B donne en valeur absolue l'intensité du rayonnement continu observé, par capture K et par keV d'intervalle d'énergie, en fonction de l'énergie des photons. La courbe en pointillé représente la distribution théorique, compte tenu de la contribution des électrons $2s$, $2p$ et $3p$, calculée pour le $^{55}$Fe par Glauber et Martin (20).

Nous voyons que l'excès de photons constaté ici peut être interprété par les corrections introduites par Glauber et Martin à la théorie de Morrisson et Schiff. Toutefois, à la précision des mesures expérimentales et à cause des multiples corrections effectuées sur les spectres, nous pouvons dans ce cas considérer la théorie élémentaire de Morrisson et Schiff comme encore suffisante.

Le $^{55}$Fe est jusqu'ici le radioélément le plus étudié au point de vue rayonnement de freinage interne accompagnant la capture électronique. Meader et Preiswerk (38) trouvent une énergie maximum de 205 keV, une forme de spectre en accord avec la théorie de Morrisson et Schiff, mais ne donnent aucune valeur d'intensité. Emmerich, Singer et Kurbatov (19) n'ont étudié que la forme du spectre, l'énergie maximum qu'ils donnent est en accord avec la valeur que nous trouvons et ils indiquent un excès de photons aux basses énergies. Il en est de même pour Madansky et Rasetti (35).

**Etude du $^{131}$Cs en spectrométrie simple.** — *Préparation des sources.* — Le baryum irradié à la pile par neutrons lents donne la chaîne radioactive :

$$^{130}\text{Ba}(n, \gamma) \rightarrow {}^{131}_{56}\text{Ba} \xrightarrow[\text{12 jours}]{\text{capture K}} {}^{131}_{55}\text{Cs} \xrightarrow[\text{10 jours}]{\text{capture K}} {}^{131}_{54}\text{Xe stable.}$$

Le $^{131}$Cs se désintègre par capture pure et peut être étudié au point de vue freinage interne.

Une source de $^{131}$Ba-$^{131}$Cs en équilibre radioactif, d'une intensité d'environ 1 mC, a été obtenue par irradiation pendant 4 semaines à la pile de Harwell. La séparation Ba-Cs a été effectuée au laboratoire par Mme Puchet sous la direction de MM. Bouissières et Lederer. Une première séparation par chromatographie sur papier donnait du $^{131}$Cs avec une proportion de $^{132}$Cs (T = 7 j) faible mais suffisante pour gêner nos mesures ; le $^{132}$Cs produit à la pile par $^{131}$Cs $(n, \gamma)$ $^{132}$Cs émet en effet une raie de 630 keV ; l'intensité du rayonnement de freinage interne étant de l'ordre de $10^{-4}$ $\gamma$, par désintégration, la proportion de $^{132}$Cs tolérable est au plus de $10^{-6}$. atome de $^{132}$Cs par atome de $^{131}$Cs. La méthode de séparation a donc été la suivante : le Cs est séparé du Ba avec entraîneur de Cs inactif ; on laisse ensuite s'accumuler le $^{131}$Cs

dans le $^{131}$Ba pendant 2 semaines et on effectue une deuxième séparation sans entraîneur par chromatographie sur papier. La source de $^{131}$Cs ainsi obtenue est pratiquement sans matière et l'intensité détectée due au rayonnement de 630 keV du $^{132}$Cs est de l'ordre de $10^{-2}$ par rapport à l'intensité du rayonnement X de freinage interne.

*Etalonnage de la source.* — La capture d'électrons K par le $^{131}$Cs

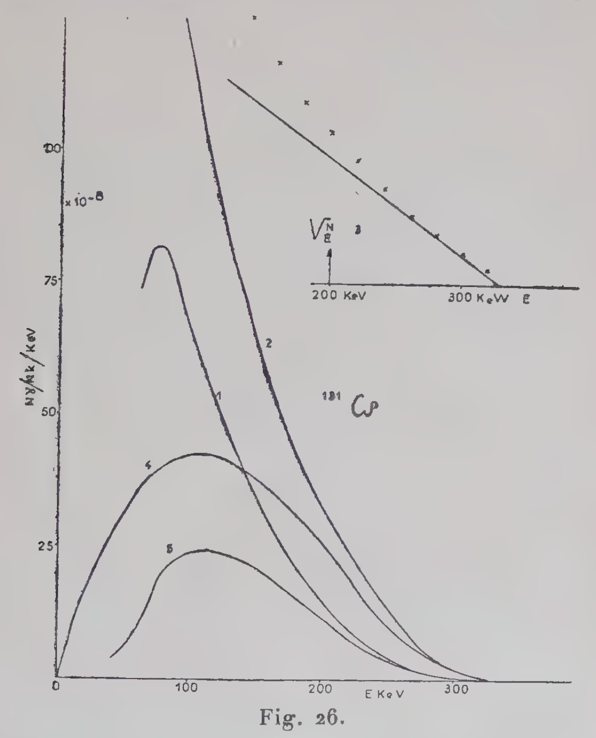



Fig. 26.

est caractérisée par l'émission de rayons X (30 keV) de réarrangement du Xe. On mesure ensemble au spectromètre γ à scintillations l'intensité du rayonnement X de freinage interne en fonction de l'énergie et l'intensité de la raie $X_K$ émise dans le même angle solide et l'on déduit, compte tenu du rendement de fluorescence, le rapport $N_\gamma/N_{\text{captures K}}$. Pratiquement, $N_{\text{captures}}$ étant très grand par rapport à $N_\gamma$ et pour éviter la saturation du compteur et les empilements, on absorbe le rayonnement $X_K$ de 30 keV dans un écran de nickel. Nous avons utilisé des écrans d'épaisseur variable et calculé l'intensité du rayonnement $X_K$ par extrapolation à une épaisseur nulle.

*Résultats.* — Dans la figure 26 la courbe 1 donne le spectre expéri-

mental de freinage interne obtenu ; la courbe 2 donne ce spectre corrigé des divers effets détaillés au chapitre II de la première partie. A partir de la courbe 2 on calcule le diagramme $\sqrt{\frac{N_\gamma}{E}}$ en fonction de E ; les points de ce diagramme (courbe 3) s'éloignent d'une droite de Kurie au-dessous de 250 keV, mais on peut en déduire la valeur de l'énergie maximum du spectre, W = 325 ± 15 keV, ce qui conduit à une énergie de la transition $^{131}Cs \rightarrow {}^{131}Xe$ :

$$W_0 = 360 \pm 15 \text{ keV}.$$

La courbe 4 donne le spectre théorique calculé d'après Morrisson et Schiff pour une énergie maximum W = 320 keV. La courbe 5 donne ce même spectre compte tenu du rendement du spectromètre, c'est-à-dire la courbe que l'on devrait obtenir expérimentalement. Pour toutes les courbes, l'intensité est exprimée en nombre de rayons X de freinage interne par capture K, par keV d'intervalle d'énergie. En comparant, soit les courbes 1 et 5, soit 2 et 4, nous voyons que, contrairement au cas du $^{55}Fe$, ici l'écart entre l'expérience et les prévisions de la théorie de Morrisson et Schiff est considérable et ne peut être imputé à des erreurs expérimentales. L'intensité totale du rayonnement de freinage interne mesurée au-dessus de 60 keV est environ 2,5 fois plus grande que celle prévue.

Des résultats analogues sur le $^{131}Cs$ ont été donnés par Saraf (51).

***Etude du $^{131}Cs$ en spectrométrie à coïncidences*** : RAYONNEMENT DE FREINAGE LIÉ A LA CAPTURE K (43). — Par la méthode de spectrométrie simple on a obtenu le spectre total du rayonnement de freinage accompagnant la capture électronique, sans discernement des contributions dues aux différentes transitions possibles. Or la théorie de Morrisson et Schiff ne concerne que la capture d'électrons K. Pour le $^{131}Cs$ le rapport capture L/capture K serait de l'ordre de 15 p. 100 d'après la formule de Marshak (37). L'excès de photons observés dans ce cas étant de l'ordre de 150 p. 100, il se pose le problème de savoir si les prévisions théoriques concernant la capture K sont erronées ou bien si cet excès de rayonnement peut être interprété comme une contribution due aux transitions à partir de la couche L. Expérimentalement, une telle distinction est possible à condition de pouvoir mesurer la partie du spectre du rayonnement uniquement en coïncidence avec une raie X de réarrangement caractéristique d'un type de transition. Il est nécessaire pour une telle expérience que le rendement des coïncidences, rayons X-rayonnement continu, soit connu en fonction de l'énergie et si possible constant et de l'ordre de 1. Il faut d'autre part que le temps de résolution soit faible (de l'ordre de $10^{-8}$ sec comme nous le verrons plus loin) afin de discerner les coïncidences vraies des coïnci-

dences fortuites pour deux rayonnements dont le rapport d'embranchement est de l'ordre de $10^{-4}$.

Le spectromètre à coïncidences rapides décrit plus haut convient parfaitement pour l'étude des coïncidences $X_K$ (30 keV)-rayonnement continu (30 à 300 keV). Pour des coïncidences entre ces rayonnements le rendement est un effet supérieur à 90 p. 100 pour un temps de résolution de $2 \; 10^{-8}$ sec.

Opérations expérimentales. — La source de $^{131}Cs$ est placée entre les deux détecteurs. Dans la voie II un écran de 1 mm de nickel absorbe le rayonnement $X_K$. Chaque série de mesures s'effectue de la façon suivante :

1° Le système de blocage étant ouvert on étalonne en énergie-hauteur d'impulsion la voie II en plaçant devant les détecteurs des sources émettant des raies monoénergétiques ($^{203}Hg$, 72 et 280 keV ; $^{131}Ba$, 124 keV), et on mesure le spectre du mouvement propre.

2° On met en place la source de $^{131}Cs$ et on mesure le spectre de freinage interne.

3° Le blocage est fermé et le canal du sélecteur S1 fixé sur la raie $X_K$ du $^{131}Cs$, on mesure alors le spectre des coïncidences à l'aide de l'analyseur 10 canaux débloqués par les impulsions du tiroir C. L.

4° Le spectre des coïncidences est mesuré à nouveau, l'analyseur étant débloqué directement par les impulsions de coïncidences rapides (C. R.) ; dans les conditions expérimentales actuelles on peut en effet estimer que les coïncidences rapides ne proviennent que des coïncidences $X_K$-rayonnement de freinage. L'avantage de la coïncidence triple (3°) est d'éliminer en grande partie les coïncidences rayonnement γ-rayonnement γ diffusé en arrière par les cristaux de INa ; en fait, pour un spectre dont l'intensité décroît rapidement avec l'énergie et dont l'énergie maximum est faible, de telles coïncidences sont peu probables car l'effet Compton est faible ; ceci a été vérifié, les résultats obtenus par les deux méthodes étant identiques aux erreurs expérimentales près.

5° Pour chacune des deux méthodes, on mesure le spectre des coïncidences fortuites en laissant la source en place devant le compteur II et en plaçant devant le compteur I une source de même intensité, les deux compteurs étant séparés.

Coïncidences fortuites. — Soit $N_0$ l'intensité de la source exprimée en nombre de captures K par minute ; $N_X$ le nombre de rayons $X_K$ détectés ; $N_\gamma$ le nombre de photons de freinage interne détectés, $n$ le nombre d'impulsions dues au mouvement propre ; $\rho_X$ le rendement total pour le rayonnement $X_K$ (compte tenu du facteur de fluorescence) ; $\rho_\gamma$ le rendement moyen pour le rayonnement de freinage ; $a$ la probabilité totale de capture radiative ($a = 1{,}5 . 10^{-4}$ d'après les mesures

expérimentales en spectrométrie simple) ; $a_K$ la probabilité de capture radiative liée à l'émission de rayons $X_K$ ($a_K = 6 . 10^{-5}$ d'après la théorie de Morrisson et Schiff ou Glauber et Martin si on ne considère que les photons d'énergie supérieurs à 50 keV) ; $N_C$ le nombre de coïncidences vraies ; $N_f$ le nombre de coïncidences fortuites introduites par le système de coïncidences rapides ; $\tau$ le temps de résolution du spectromètre ; nous pouvons écrire en première approximation :

$$N_X = N_0 \rho_X \qquad N_\gamma = N_0 \rho_\gamma a,$$
$$N_C = N_0 \rho_X \rho_\gamma a_K,$$
$$N_f = 2\tau N_X (N_\gamma + n) = 2\tau N_0 (N_0 \rho_\gamma a + n) \rho_X.$$

Le rapport $N_C/N$ est d'autant plus favorable que la source est plus faible ; la nécessité d'une source faible est également imposée pour éviter les additions d'impulsions dans le cristal. Dans les conditions expérimentales utilisées, nous avions :

$$\tau = 2 . 10^{-8} \text{ sec} \quad \rho_X \simeq \rho_\gamma \simeq 10^{-1} \quad n = 500 \text{ impulsions/minute.}$$

et : $N_0 = 5 . 10^7$ captures K/minute.

L'intensité de la source a été mesurée à l'aide d'un spectromètre $\gamma$ indépendant, étalonné.

Si l'intensité du rayonnement de freinage lié à l'émission de photons $X_K$ est celle prévue par Morrisson et Schiff ($a/a_K \simeq 2{,}5$) nous pouvons espérer un rapport $N_C/N_f \simeq 6$ ; au contraire, avec $a = a_K$, tout le rayonnement de freinage étant lié à la capture K, nous devons obtenir $N_C/N_f \simeq 20$. En fait, la mesure du nombre des coïncidences fortuites par la méthode des deux sources identiques donne un rapport $N_C/N_f \simeq 6$. Ce résultat est un premier argument en faveur de la théorie de Morrisson et Schiff en ce qui concerne le spectre lié à la capture K.

Les coïncidences fortuites introduites par les systèmes lents (C. L. et blocage) sont négligeables dans le cas qui nous préoccupe ; d'autre part le nombre d'impulsions arrivant sur le « blocage » est très faible et d'autre part les impulsions provenant du sélecteur 1 canal et arrivant sur le système C. L. sont déjà responsables de toutes les impulsions de coïncidences rapides.

*Résultats.* — Les résultats pour une série de mesures sont donnés par la figure 27. L'intensité du spectre du rayonnement de freinage interne obtenu par spectrométrie simple est donnée en unités arbitraires ; le spectre des coïncidences fortuites a été obtenu par la méthode des deux sources. Nous voyons que le spectre de freinage obtenu en coïncidences a son maximum déplacé vers les grandes énergies par rapport au spectre simple ; la forme du spectre se rapproche ainsi de celle prévue par la théorie de Morrisson et Schiff avec un maximum vers 110 keV.

La probabilité totale d'émission d'un rayon X de freinage interne dans un intervalle d'énergie compris entre $k$ et $k + dk$, par capture K, s'écrit $a = \frac{N_\gamma}{N_0 \rho_\gamma}$, $N_\gamma$ étant le nombre de photons détectés dans cet intervalle, $N_0$ l'intensité en captures K et $\rho_\gamma$ le rendement du compteur pour l'énergie considérée. De même, la probabilité liée à l'émission de

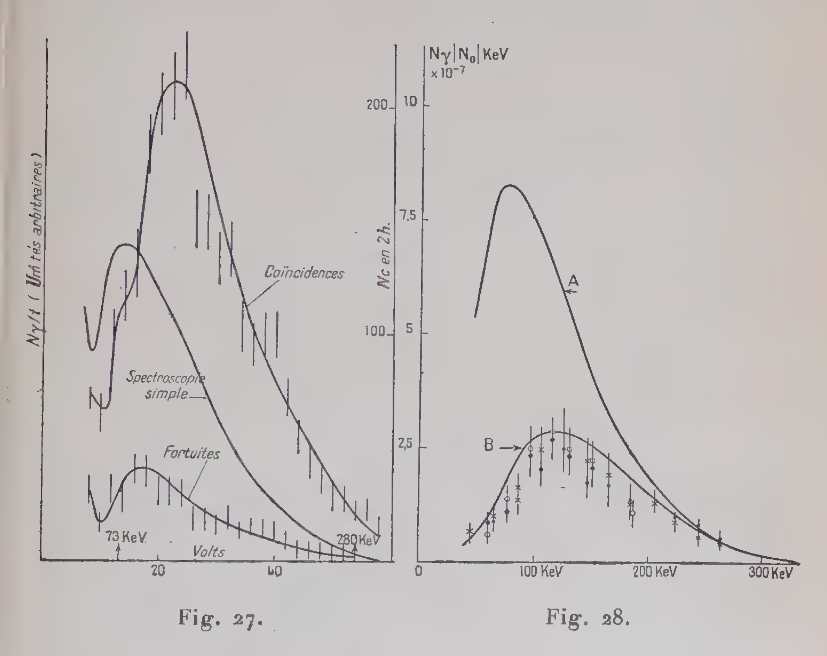



Fig. 27.

Fig. 28.

photons $X_K$ s'écrit : $a_K = \frac{N_C}{N_0 \rho_\gamma} \frac{1}{\rho_X}$, $N_C$ étant le nombre de coïncidences comptées dans le même intervalle d'énergie, et en admettant un rendement en coïncidence égal à l'unité. On peut donc normaliser en multipliant les valeurs obtenues en coïncidences par le facteur $1/\rho_X$ et les comparer aux résultats donnés par spectrométrie simple. La figure 28 résume l'ensemble de ces résultats normalisés. La courbe A donne le spectre de freinage interne total obtenu par spectrométrie simple ; l'intensité est exprimée en nombre de photons par keV d'intervalle d'énergie, par capture K. La courbe B est celle calculée d'après la théorie de Morrisson et Schiff et corrigée des effets de rendement ; c'est le spectre des photons accompagnant uniquement la capture d'électrons K. Les points avec barres d'erreurs donnent les résultats pour 4 séries d'expériences en coïncidence, les ordonnées étant normalisées.

Nous voyons ainsi que le spectre du rayonnement de freinage interne en coïncidence avec le rayonnement $X_K$, aux erreurs expérimentales près, a la forme et l'intensité prévues par Morrisson et Schiff. Ces résultats ont été obtenus en supposant le rendement en coïncidence égal à l'unité. En réalité pour les coïncidences avec une raie de 30 keV ce rendement est légèrement inférieur à 1, et ce fait semble confirmé, les points expérimentaux se plaçant sous la courbe théorique. Mais en tout état de cause l'erreur sur le rendement ne peut expliquer la différence entre le spectre total et le spectre en coïncidence.

***Discussion sur les résultats.*** — Nous résumons dans le tableau IV l'ensemble des résultats obtenus par divers auteurs sur les spectres du rayonnement de freinage interne accompagnant la capture électronique, dans les cas des captures simples. Nous constatons à l'examen de ce tableau que l'énergie des transitions est déterminée avec une assez bonne précision par l'étude du spectre continu ; les valeurs ainsi obtenues sont en accord avec celles déterminées par ailleurs par la mesure du seuil de réaction *p*, *n* dans les cas où celles-ci ont pu être effectuées. En ce qui concerne la forme et l'intensité des spectres continus, nous pouvons distinguer deux types de résultats : ceux concernant les nuclides à Z faible ou moyen ($^{37}$A, $^{55}$Fe, $^{59}$N et $^{71}$Ge) et d'autre part le $^{131}$Cs. Pour les premiers, si des excès de photons ont été constatés, surtout aux basses énergies, ces excès sont trop faibles et les mesures trop peu précises pour que leur interprétation nécessite une révision de la théorie de Morrisson et Schiff; pour la plupart des cas, d'ailleurs, les intensités n'ont pas été mesurées. Par contre, les résultats pour le $^{131}$Cs montrent nettement l'insuffisance d'une théorie ne tenant compte que de la capture K et négligeant les effets coulombiens. Les résultats que nous obtenons par la méthode des coïncidences rayons $X_K$-rayonnement continu, confirment la validité de la théorie de Morrisson et Schiff si l'on ne considère que les transitions à partir de l'état 1*s*. L'interprétation de l'excès de photons constaté, nécessiterait donc, non pas une révision de cette théorie mais un complément tenant compte des transitions autres que celles considérées. Dans ce sens, la théorie de Glauber et Martin semble satisfaisante parce qu'elle redonne les valeurs de Morrisson et Schiff pour le spectre 1*s*. Les résultats actuellement publiés par Glauber et Martin sont insuffisants pour calculer l'excès de photons par rapport au spectre 1*s*, pour tous les cas. Toutefois, si l'on tient compte de l'excès de photons calculé par ces auteurs pour le $^{55}$Fe et du fait indiqué que cet excès croît approximativement avec le carré de la charge Z, nous devons trouver pour le $^{131}$Cs un rapport : intensité totale/intensité 1*s* $> 2$ ; ce qui est effectivement le cas. Pour une vérification plus précise des hypothèses de Glauber et Martin il serait nécessaire de pouvoir effectuer complètement le calcul des spectres théoriques et aussi de compléter les résultats expérimentaux par l'étude

### TABLEAU III

*Rayonnement de freinage interne accompagnant les transitions par capture électronique.*

| Nuclides | Auteurs | Energie de la transition en keV — Spectre freinage interne | Energie de la transition en keV — Seuil réaction *p, n* | Intensité et forme du spectre de freinage interne, par rapport aux prévisions pour la capture K (Morrisson et Schiff) |
|---|---|---|---|---|
| $^{37}_{18}A$ | (53). | | 816 ± 2 | |
| | Anderson et al. (1). | 815 ± 15 | | Forme en accord au-dessus de 500 keV. |
| | Emmerich et al. (19). | 815 ± 20 | | Forme en accord au-dessus de 300 keV. |
| | Lindqvist et Wu (34). | 815 ± 20 | | Léger excès au-dessous de 100 keV compatible avec prévisions de Glauber et Martin. |
| $^{55}_{26}Fe$ | (59). | | 230 ± 6 | |
| | Meader et Preiswerk (38). | 212 ± 10 | | Forme en accord au-dessus de 50 keV. |
| | Michalowicz (42). | 222 ± 10 | | I exp./I théor. ≃ 1,5 ± 0,4 au-dessus de 50 excès compatible avec calcul de Glauber et Martin. |
| | Emmerich et al. (19). | 233 ± 10 | | Forme en accord au-dessus de 150 keV. |
| | Madansky et Rasetti (35). | 227 | | Excès de photons au-dessous de 100 keV (forme du spectre). |
| $^{59}_{28}Ni$ | Emmerich et al. (19). | 1 060 ± 30 | | Forme en accord au-dessus de 300 keV. |
| $^{71}_{32}Ge$ | Saraf (52). | 230 | | Excès important au-dessous de 100 keV (forme et intensité). |
| | M. Langevin (29). | 235 ± 5 | | Accord forme au-dessus de 40 keV. |
| | Bisi et al. (9). | 231 ± 3 | | Accord forme et intensité au-dessus de 70 keV. |
| $^{131}_{55}Cs$ | Saraf (51). | 353 ± 10 | | I exp./I théor. ≃ 2 excès au-dessous de 200 keV. |
| | Michalowicz (43). | 358 ± 15 | | Spectre 1s en accord avec théorie (coïncidences); I totale/$I_k$ ≃ 2,5. |

d'autres nuclides de $Z > 50$, se désintégrant par capture simple. Il n'existe malheureusement que très peu de nuclides convenant. Citons, pourtant, le $^{159}$Dy dont l'énergie de la transition n'est pas connue et un cas qui serait particulièrement intéressant, celui du $^{235}$Np ($\alpha$/capture $= 0,1$ p. 100, période 400 jours, $W_0 = 260$ keV, descendants à périodes très longues) ; dans ce cas, il serait éventuellement possible de mesurer séparément les coïncidences rayonnement continu de freinage interne-rayons $X_K$ et $X_L$.

## BIBLIOGRAPHIE


1. C. E. Anderson, G. W. Wheeler et W. W. Watson. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 668 ; 1953, **90**, 606.
2. G. H. Aston. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1927, **23**, 935.
3. P. Avignon, A. Michalowicz et R. Bouchez. — *J. Phys. et Rad.*, 1955, **16**, 404.
4. P. Avignon. — *J. Phys. et Rad.*, 1953, **14**, 637.
5. H. Bethe et W. Heitler. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A, **146**, 83.
6. H. Bethe. — *Ann. der Phys.*, 1930, **5**, 325 ; *Rev. Mod. Phys.*, 1937, **9**, 263.
7. F. Bloch. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 272.
8. S. Bramson. — *Zs. f. Phys.*, 1951, **66**, 721.
9. A. Bisi, E. Germagnoli, L. Zappa et E. Zimmer. — *Il Nuovo Cim.*, 1953, **2**, 290.
10. F. Boehm et C. S. Wu. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 518.
11. P. Bogliano, L. Madansky et F. Rasetti. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 679.
12. G. Bouissières et C. Ferradini. — *Analyt. Chim. Acta*, 1950, **4**, 610.
13. H. Bradt, P. G. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk et P. Steffen. — *Helvetia Phys. Acta*, 1946, **19**, 222.
14. E. H. S. Burhup. — *The Auger Effect*, 1952, Cambridge Monog. Series.
15. S. C. Cohen et S. Ofer. — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 856.
16. A. H. Compton et S. K. Alison. — *X rays in theory and experiment.*
17. E. Der Matessian et A. Smith. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1186.
18. L. Dick, R. Faucher, N. Perrin et H. Vartapetian. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1335.
19. W. Emmerich, S. Singer et J. Kurbatov. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 113.
20. R. J. Glauber et P. C. Martin. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 572 ; *J. Phys. et Rad.*, 1955, **16**, 573.
21. M. Goodrich et W. B. Payne. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 405.
22. J. Horowitz. — *J. Phys. Rad.*, **13**, 429.
23. C. W. Johnstone. — *Nucleonics*, janvier 1953.
24. J. K. Knipp et G. E. Uhlenbeck. — *Physica*, 1936, **3**, 425.
25. L. M. Langer et H. C Price. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 641.
26. H. Langevin-Joliot. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1286.
27. H. Langevin-Joliot. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1390.
28. H. Langevin-Joliot. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 872.
29. M. Langevin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1518.
30. J. S. Levinger. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 11.
31. E. et M. Lederer. — *Chromatography*, London, 1954.
32. M. Lederer. — *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 134.
33. K. Liden et N. Starfelt. — *Phys. Rev.*, 1955, **27**, 419.
34. T. Lindqvist et C. S. Wu. — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 145.
35. L. Madansky et F. Rasetti. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 407.
36. B. Makiej. — *Acta Physica Polonica*, 1953, **12**, 34.
37. R. E. Marshak. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 431.
38. D. Meader et P. Preiswerk. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1186.

39. A. Michalowicz. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 156.
40. A. Michalowicz et R. Bouchez. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 578.
41. A. Michalowicz et M. Lederer. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 669.
42. A. Michalowicz. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 214.
43. A. Michalowicz. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 108.
44. A. Migdal. — *J. Phys. Exp. et Theor. U. R. S. S.*, 1941, **11**, 207.
45. P. Morrisson et L. I. Schiff. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 24.
46. T. B. Novey. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 145 ; *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 612.
47. G. A. Renard. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 361.
48. G. A. Renard. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 116.
49. L. H. Rietjens, H. J. Van den Boldt et P. M. Endt. — *Physica*, 1954, **20**, 107.
50. B. Saraf. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 715.
51. B. Saraf. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 642.
52. B. Saraf. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 97.
53. Schoenfeld, Duborg, Preston et Goodman. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 873.
54. G. J. Sizoo et D. J. Coumou. — *Physica*, 1936, **3**, 921.
55. G. J. Sizoo, C. Eijkman et P. Groen. — *Physica*, 1939, **6**, 1057.
56. E. Stahel et D. J. Coumou. — *Physica*, 1935, **2**, 707.
57. E. Stahel et J. Guillissen. — *J. Phys. Rad.*, 1940, **8**, 12.
58. N. Starfelt et N. L. Svantesson. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 708.
59. Trail et Johnson. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 474.
60. J. A. Victoreen. — *J. of Applied Phys.*, 1949, **20**, 1141.
61. C. S. Wang Chang et D. L. Falkoff. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 365.
62. C. S. Wu. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 481.

---

*Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1957, 1er TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 2637, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566). LAVAL, Nº 3485. — 2-1957.

# ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES COUCHES MINCES TRANSPARENTES A L'AIDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES [1]

Par M. P. BOUSQUET

## INTRODUCTION

Jusqu'à présent, on a le plus souvent admis qu'un dépôt transparent, obtenu par évaporation thermique sur support transparent, possédait la structure très simple d'une lame continue, homogène et isotrope, à faces planes et parallèles. Au point de vue optique, cette couche est alors caractérisée par deux paramètres, son indice et son épaisseur et toutes ses propriétés se déduisent de calculs d'interférences à partir de ce schéma très simple. Il est, en particulier, possible d'en tirer de nombreuses méthodes de détermination des deux paramètres caractéristiques à partir de données expérimentales ; c'est ce que nombre d'auteurs n'ont pas manqué de faire.

Mais, à notre connaissance, aucune vérification expérimentale précise des hypothèses sur lesquelles est basée toute cette théorie des lames minces transparentes n'a jamais été faite. Or, on admet implicitement, lorsqu'on représente la lame par le schéma simple rappelé plus haut, qu'au moins les conditions suivantes sont remplies :

1° la lame doit être continue, et par suite, non diffusante ;

2° elle doit être homogène, c'est-à-dire que l'indice doit être constant dans toute l'épaisseur ;

3° chaque surface de séparation, côté air et côté support, doit correspondre à une discontinuité parfaite de l'indice, sans existence de couche de passage ou zone de transition ;

4° la lame doit être parfaitement isotrope.

Si l'une des conditions précédentes n'est pas remplie, les propriétés de la lame ne sont plus celles que l'on admet habituellement et les méthodes d'étude qui s'en déduisent ne sont plus valables.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 29 février 1956.



*ation périodique bimestrielle*

Nombreuses par exemple sont les méthodes basées sur des mesures polarimétriques en incidence oblique. Elles ne peuvent conduire qu'à des résultats erronés si la lame considérée n'est pas parfaitement isotrope et même, comme nous le montrerons au cours de ce travail, simplement si les surfaces de séparation présentent des couches de passage.

De même les méthodes spectrophotométriques en incidence normale ne peuvent s'appliquer de façon simple que dans le cas d'une lame homogène.

Je me suis proposé au cours de ce travail :

1° de déterminer expérimentalement, avec la plus grande précision possible, les propriétés optiques d'un certain nombre de corps transparents en lames minces ;

2° de comparer les résultats obtenus à ceux qu'on attendrait en appliquant la théorie simplifiée de la lame continue, homogène, isotrope, limitée par des faces planes et parallèles ;

3° de montrer comment les différences, parfois très importantes, observées peuvent s'expliquer en tenant compte de ce que les hypothèses simplificatrices précédentes ne sont jamais parfaitement satisfaites et d'en déduire dans chaque cas des indications sur la structure véritable des lames.

## PREMIÈRE PARTIE

### Théorie.

Dans un travail précédent [4], nous avons établi les formules donnant les coefficients de réflexion et de transmission complexes à la surface de séparation de deux milieux, puis les coefficients de réflexion et de transmission d'une couche mince. Ces formules ont été établies sous une forme très générale, en supposant que les différents milieux pouvaient être absorbants, anisotropes et dichroïques. Nous avons ensuite explicité ces formules générales dans le cas d'une lame transparente, homogène et isotrope. Nous avons ainsi retrouvé les formules classiques qui ont toujours été utilisées jusqu'ici par les auteurs qui se sont occupés des propriétés optiques des couches transparentes.

Les résultats expérimentaux que nous exposerons dans la suite du présent travail nous ayant montré que les formules en question étaient en réalité incapables de représenter correctement les phénomènes dont ces lames sont le siège, nous avons été amené à penser que leur structure n'était peut-être pas aussi simple qu'on l'admet généralement. Nous avons été ainsi amené à considérer l'influence de l'anisotropie, de la structure discontinue et de l'hétérogénéité des couches sur leurs

propriétés optiques. C'est pourquoi nous allons maintenant montrer comment les formules établies dans le cas des couches « idéales » se transforment lorsqu'on tient compte de ces différents facteurs.

Le présent exposé s'appuyant sur les résultats du travail déjà cité [4], nous devrons faire appel aux formules qui y ont été établies. Pour éviter toute confusion, la numérotation des équations dans les pages qui suivent continue celle de l'article précédent. Nous allons d'autre part rappeler les principales notations utilisées :

— $p$, $q$, $r$ désignant les cosinus directeurs de la normale au plan d'onde et $v$ la vitesse de propagation de l'onde, on a posé :

$$\alpha = \frac{p}{v}, \qquad \beta = \frac{q}{v}, \qquad \gamma = \frac{r}{v}.$$

— Les *indices numériques* sont relatifs au milieu considéré, les différents milieux étant toujours numérotés dans le sens de propagation du faisceau incident.

— Les *indices* $x$, $y$, $z$ sont relatifs aux axes de coordonnées, qui coïncident avec les axes de symétrie électrique.

— Les *indices* $i$ *et* $r$ sont relatifs à l'onde incidente et à l'onde réfléchie.

*Exemple :* $(\varepsilon_x)_2$ représente la constante diélectrique relative à la direction $Ox$ dans le milieu (2).

$(Ex_{1i})$ représente la projection sur l'axe $Ox$ du vecteur électrique de l'onde incidente dans le milieu (1).

— $r$ et $t$ représentent les rapports des amplitudes complexes réfléchie et transmise à l'amplitude incidente (ou coefficients complexes de réflexion et de transmission).

— R et T représentent les facteurs de réflexion et de transmission.

— $\theta_i$ : angle d'incidence.

— $d$ : épaisseur de la couche.

On a encore posé :

$$g_i = \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^i}.$$

$$p_i = \frac{2\pi n_i d_i \cos \theta_i}{\lambda}.$$

Nous allons étudier successivement le cas où la couche mince n'est pas homogène, puis celui où elle n'est pas isotrope ; nous verrons enfin l'influence de la diffusion.

**Couche mince non homogène.** — Nous entendons par là une couche mince dont l'indice n'est pas constant dans toute l'épaisseur. Les surfaces d'égal indice sont évidemment des plans parallèles aux surfaces de séparation de la couche avec les deux milieux qui l'entourent. Le premier cas que nous considérerons est le suivant :

Nous supposons que l'indice $n_2$ varie de façon continue d'une interface à l'autre. Soit $n'_2$ sa valeur au contact du milieu $n_1$ et $n''_2$ sa valeur au contact du milieu $n_3$. Chacune des interfaces correspond à une discontinuité parfaite de l'indice, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de couche de passage entre $n_1$ et $n'_2$ ou entre $n''_2$ et $n_3$. Nous supposons en outre que la variation de l'indice à l'intérieur de la couche est suffisamment faible pour que nous puissions appliquer les résultats concernant les milieux à indice lentement variable. Les auteurs qui se sont occupés de la propagation de la lumière dans les milieux non homogènes ont en effet montré que la théorie était très simplifiée lorsque l'indice variait assez lentement. P. Jacquinot [15] a résumé les conditions nécessaires pour qu'une couche mince remplisse ces conditions. Il montre que pour des lames dont l'épaiseur optique est $\frac{\lambda}{4}$, il faut que la variation relative d'indice d'une extrémité à l'autre de la couche ne dépasse pas environ 1/10 ; pour des lames plus épaisses, une variation encore plus importante de l'indice est acceptable. L'expérience nous a prouvé que les couches obtenues par vaporisation thermique remplissaient toujours ces conditions. P. Jacquinot montre que le facteur de réflexion de telles couches, sous incidence normale, s'obtient facilement à partir de la formule (14) établie au cours du travail précédent [4] dans le cas des lames homogènes :

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2p_2}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2p_2}. \qquad (14)\ [4]$$

Il suffit d'y remplacer les coefficients de Fresnel $r_1$ et $r_2$ par les valeurs correspondant aux discontinuités $(n_1 - n'_2)$ et $(n''_2 - n_3)$, c'est-à-dire

$$\frac{n_1 - n'_2}{n_1 + n'_2} \quad \text{et} \quad \frac{n''_2 - n_3}{n''_2 + n_3}.$$

Ce résultat se généralise facilement, tout au moins pour le coefficient de réflexion. F. Abelès donne en effet [1] la valeur du coefficient complexe de réflexion d'une couche à indice lentement variable, sous la forme :

$$r = \frac{\left(Y_0\sqrt{\frac{K_a}{K_b}} - Y_2\sqrt{\frac{K_b}{K_a}}\right)\cos\zeta + j\left(Y_0Y_2\sqrt{K_aK_b} - \frac{1}{\sqrt{K_aK_b}}\right)\sin\zeta}{\left(Y_0\sqrt{\frac{K_a}{K_b}} + Y_2\sqrt{\frac{K_b}{K_a}}\right)\cos\zeta + j\left(Y_0Y_2\sqrt{K_aK_b} + \frac{1}{\sqrt{K_aK_b}}\right)\sin\zeta}. \qquad (17)$$

Dans cette formule $Y_0$ et $Y_2$ sont les admittances caractéristiques des deux milieux homogènes encadrant la couche mince, $\frac{1}{K_a}$ et $\frac{1}{K_b}$ les admittances caractéristiques aux deux extrémités de la couche. Avec ces

notations, les coefficients de Fresnel relatifs aux deux interfaces s'écrivent donc :

$$r_1 = \frac{Y_0 - \frac{1}{K_a}}{Y_0 + \frac{1}{K_a}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{\frac{1}{K_b} - Y_2}{\frac{1}{K_b} + Y_2}.$$

$\zeta$ est égal à $\frac{2\pi\delta}{\lambda}$, $\delta$ représentant le chemin optique dans la lame. Avec les notations de la formule (13) [4] on a donc $\zeta = p_2$.

Un calcul simple montre que, dans ces conditions, la formule (17) devient :

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2jp_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-2jp_2}}$$

c'est-à-dire prend exactement la forme (13) [4].

Nous pouvons donc traduire de la façon suivante la formule écrite par F. Abelès : le coefficient complexe de réflexion d'une couche mince à indice lentement variable s'écrit sous la même forme que celui relatif à une couche homogène. Il suffit de remplacer les valeurs des coefficients de Fresnel relatifs aux discontinuités d'indice $(n_1, n_2)$ et $(n_2, n_3)$ par les valeurs relatives à $(n_1, n'_2)$ et $(n''_2, n_3)$. De telles lames sont donc caractérisées au point de vue optique par trois paramètres, les indices aux deux extrémités $n'_2$ et $n''_2$ et l'épaisseur optique.

Jusqu'ici nous avons admis qu'il existait dans la couche une variation continue et assez lente de l'indice avec deux discontinuités parfaites sur les interfaces. C'est un cas relativement simple. L'expérience nous a montré que la structure de nos lames était en réalité souvent plus complexe. Les deux interfaces qui séparent la couche mince des milieux environnants, généralement l'air d'une part et le support de l'autre, se présentent souvent sous forme de zones de transition ou couches de passage plus ou moins complexes. Ces zones de transition sont constituées par des couches, d'épaisseur généralement petite par rapport à la longueur d'onde, dont l'indice est différent de celui de la lame et peut varier plus ou moins rapidement.

Si nous supposons qu'il existe une telle couche de passage à chaque extrémité de la lame proprement dite, nous avons en définitive un système constitué par trois couches superposées.

Dans certains cas l'expérience nous montrera qu'une des deux couches de passage a une influence prépondérante, la seconde étant pratiquement négligeable. Nous pourrons alors ramener le problème à l'étude de l'ensemble constitué par deux couches minces. La question a été résolue par différents auteurs, dans le cas de deux lames homogènes [22], [25].

Considérons une couche mince homogène d'indice $n_2$ et d'épaisseur $d_2$ déposée sur un support d'indice $n_3$ et plongée dans l'air

d'indice $n_1$. Entre la couche d'indice $n_2$ et le support existe une couche de passage.

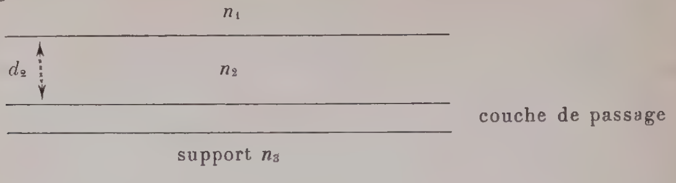



Fig. 1.

On montre facilement [22] que le coefficient de réflexion, côté air, d'un tel système de deux couches minces s'écrit sous la forme (13) [4] :

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2jp_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-2jp_2}}$$

à condition de prendre pour $r_2$ le coefficient complexe de réflexion de la couche de passage. Le coefficient de réflexion complexe de cet ensemble de deux couches ne diffère donc du coefficient de réflexion d'une lame simple que par le fait que le coefficient de Fresnel $r_2$ est remplacé par le coefficient de réflexion de la couche de passage prise dans son ensemble. Nous poserons $r_2 = \rho_2 e^{j\varphi_2}$, mais nous n'expliciterons pas davantage ce coefficient car la couche de passage est généralement de nature complexe ; son indice peut varier rapidement et son coefficient de réflexion n'est alors ni celui d'une couche homogène, ni celui d'une couche à indice lentement variable.

Nous venons d'appliquer ici un résultat qui était connu dans le cas où la couche a un indice $n_2$ constant. Il n'est pas difficile de montrer qu'il se généralise au cas où cette couche a un indice lentement variable entre les valeurs $n_2'$ et $n_2''$.

Il nous faut enfin étudier le cas où les deux couches de passage interviennent. On a alors un système constitué par trois couches minces :

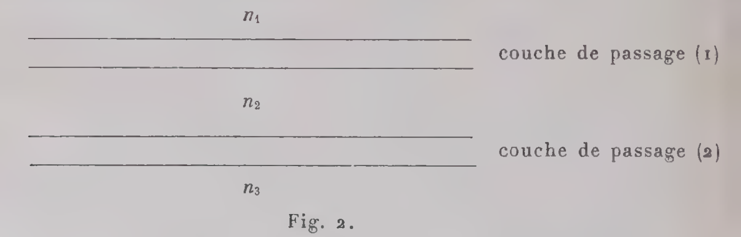



Fig. 2.

Le coefficient de réflexion complexe d'un tel ensemble peut s'écrire de la façon suivante [25] :

$$r = \frac{r' + r'' e^{-2jp'}}{1 + r' r'' e^{-2jp'}}$$

formule dans laquelle $r'$ désigne le coefficient de Fresnel à l'interface air-couche de passage (1) ; $p'$ est égal à $2\pi\frac{\delta'}{\lambda}$, $\delta'$ étant l'épaisseur optique de la première couche de passage et $r''$ est le coefficient de réflexion complexe de l'ensemble constitué par la couche d'indice $n_2$ et par la deuxième couche de passage.

Sous cette forme, l'expression ci-dessus est difficile à utiliser en pratique. Il ne faut pas oublier que la couche triple que nous étudions actuellement a une constitution particulière ; ses trois composantes ne jouent pas un rôle analogue. Nous avons d'une part une couche principale, d'indice $n_2$, et d'autre part deux couches de passage nettement plus minces. Il nous faut donc une formule qui fasse apparaître séparément, d'une part les paramètres relatifs à la couche principale, d'autre part ceux relatifs aux deux couches de passage. Une telle formule est facile à établir pour le facteur de réflexion R (ou le facteur de transmission T qui en est le complément). Le calcul, très simple, est analogue à celui concernant un interféromètre de Perot-Fabry à couches semi-transparentes non absorbantes. Désignons par $\rho' e^{j\varphi'}$ le coefficient de réflexion complexe de la première couche de passage, ce coefficient étant pris pour la réflexion dans la couche $n_2$ ; par $\rho'' e^{j\varphi''}$ le coefficient de réflexion de la deuxième couche de passage, du côté de la couche $n_2$ également ; soit $p_2 = 2\pi\frac{\delta_2}{\lambda}$, $\delta_2$ étant l'épaisseur optique de la couche principale d'indice $n_2$. On arrive facilement à l'expression :

$$R = 1 - T = 1 - \frac{(1-\rho'^2)(1-\rho''^2)}{(1-\rho'\rho'')^2 + 4\rho'\rho''\sin^2\frac{\psi}{2}}$$

avec $\psi = 2p_2 - \varphi' - \varphi''$.

Cette formule est évidemment valable quel que soit le sens de propagation de la lumière, car on sait que le facteur de réflexion d'une lame transparente est le même des deux côtés.

Enfin, comme dans le cas précédent, on montre facilement que la même expression est valable si l'indice $n_2$ est lentement variable. Il suffit de tenir compte de ses deux valeurs aux extrémités de la couche principale dans le calcul de $r'$ et $r''$.

Nous avons ainsi montré comment on pouvait tenir compte, dans l'étude d'une lame transparente, du fait qu'elle n'était pas homogène. Nous sommes arrivé dans cette étude à l'un des cas les plus complexes qui puisse se présenter en pratique puisque nous avons supposé l'existence de deux couches de passage sur les deux interfaces et nous avons en outre supposé que la couche principale elle-même pouvait présenter un gradient d'indice.

Même avec ces différentes hypothèses nous verrons que nous ne pouvons pas expliquer complètement toutes les propriétés optiques des

couches que nous avons réalisées. Certains phénomènes ne trouveront leur explication que dans l'hypothèse de l'anisotropie des couches.

**Couche mince non isotrope.** — Soit donc une couche mince transparente anisotrope, d'indices $n_{x2}$, $n_{y2}$, $n_{z2}$. Les formules générales (11) [4] et (12) [4] donnant les coefficients complexes de réflexion et de transmission restent évidemment valables. Il suffit de connaître les nouvelles valeurs de $r_1$, $r_2$ et du chemin optique dans la lame ; pour cela explicitons la forme prise par la quantité $\gamma$ dans un milieu anisotrope, d'indices $n_x$, $n_y$, $n_z$.

Dans le cas où le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, la formule (9) [4] donne :

$$\gamma_\perp^2 = \frac{n_y^2}{c^2} - \alpha_1^2.$$

Plaçons-nous d'abord dans le cas de l'incidence oblique ordinaire, nous avons alors :

$$\alpha_1 = \frac{\sin\theta_1}{v_1} = \frac{n_1 \sin\theta_1}{c}$$

d'où :

$$\gamma_\perp^2 = \frac{n_y^2 - n_1^2 \sin^2\theta_1}{c^2}.$$

Si le champ électrique est dans le plan d'incidence :

$$\gamma_\parallel^2 = \frac{n_x^2}{c^2} - \frac{n_1^2 \sin^2\theta_1}{c^2}\frac{n_x^2}{n_z^2} = \frac{1}{c^2}\frac{n_x^2}{n_z^2}(n_z^2 - n_1^2 \sin^2\theta_1).$$

D'où nous tirons les valeurs des coefficients de Fresnel $r_1$ et $r_2$.

Supposons par exemple le premier milieu $n_1$ isotrope et le troisième anisotrope (indices $n_{x3}$, $n_{y3}$, $n_{z3}$) :

$$r_{1\perp} = \frac{n_1\cos\theta_1 - \sqrt{n_{y2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}{n_1\cos\theta_1 + \sqrt{n_{y2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}. \qquad (18a)$$

$$r_{1\parallel} = \frac{n_1\sqrt{n_{z2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} - n_{x2}n_{z2}\cos\theta_1}{n_1\sqrt{n_{z2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} + n_{x2}n_{z2}\cos\theta_1}. \qquad (18b)$$

$$r_{2\perp} = \frac{\sqrt{n_{y2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} - \sqrt{n_{y3}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}{\sqrt{n_{y2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} + \sqrt{n_{y3}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}. \qquad (18c)$$

$$r_{2\parallel} = \frac{n_{x2}n_{z2}\sqrt{n_{z3}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} - n_{x3}n_{z3}\sqrt{n_{z2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}{n_{x2}n_{z2}\sqrt{n_{z3}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} + n_{x3}n_{z3}\sqrt{n_{z2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}. \qquad (18d)$$

Le problème est donc résolu par la connaissance de $r_1$, $r_2$ et $\gamma_2$.

Le cas de la réflexion totale se traite de façon analogue au précédent.

Mais faisons à son sujet une remarque qui sera très importante pour la suite. Lorsqu'on approche de la réflexion totale sur l'interface entre le milieu (1) et la couche mince, les quantités :

$$\gamma_{2\perp} = \frac{1}{c}\sqrt{n_{y2}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \qquad \text{et} \qquad \gamma_{2\|} = \frac{1}{c}\frac{n_{x2}}{n_{z2}}\sqrt{n_{z2}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}$$

tendent vers zéro ; par suite une différence peu importante entre $n_{y2}$ et $n_{z2}$ introduit une différence relative beaucoup plus grande entre $\gamma_{2\perp}$ et $\gamma_{2\|}$. On peut donc prévoir dès maintenant que les effets d'une faible anisotropie d'une couche mince seront beaucoup plus importants au voisinage de la réflexion totale que sous toute autre incidence. C'est dans cette zone-là qu'il faudra faire les recherches pour la mettre plus facilement en évidence.

Enfin, nous avons supposé jusqu'ici notre couche mince parfaitement transparente. L'absence de tout coefficient d'absorption mesurable dans les conditions habituelles est en effet souvent un critère de qualité pour de telles couches. Mais, si elles ne présentent jamais d'absorption proprement dite, les lames transparentes réalisées par évaporation thermique diffusent toujours une certaine quantité de lumière, ainsi que nous le montrerons plus loin. Cette perte de lumière par diffusion peut se traduire dans les formules par l'introduction d'un indice d'extinction très petit. Il se produit alors un phénomène analogue à celui que nous venons de signaler dans le cas de l'anisotropie. L'existence d'une absorption très faible est inappréciable lorsqu'on fait des mesures en incidence normale ou en incidence oblique ordinaire, mais elle prend une grande importance au voisinage de la réflexion totale.

Traduisons donc dans nos formules l'existence de l'absorption. Les indices $n_x$, $n_y$ et $n_z$ sont complexes, de la forme $n = \nu - j\varkappa$. Le calcul des coefficients $\gamma$ relatifs à la couche mince se fait alors de la façon suivante :

Dans le cas de la vibration perpendiculaire au plan d'incidence :

$$c^2\gamma_\perp^2 = (\nu_y - j\varkappa_y)^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1$$

si on pose :

$$c\gamma_\perp = p - jq,$$

on a pour déterminer $p$ et $q$ les relations :

$$\begin{cases} p^2 - q^2 = \nu_y - \varkappa_y^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1 \\ pq = \nu_y \varkappa_y. \end{cases}$$

Les nombres $p$ et $q$ peuvent alors être déterminés par la méthode graphique que nous avons indiquée dans le cas de milieux isotropes [5].

Dans le cas de la vibration parallèle au plan d'incidences :

$$c^2\gamma_\|^2 = \frac{(\nu_x - j\varkappa_x)^2}{(\nu_z - j\varkappa_z)^2}\left[(\nu_z - j\varkappa_z)^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1\right].$$

On peut encore poser $c\gamma_{||} = p' - jq'$ et on arrive à deux relations pour calculer $p'^2 - q'^2$ et $p'q'$.

Comme nous n'avons pas en vue l'étude des lames absorbantes, nous limiterons ici ces calculs. Les formules que nous venons d'écrire suffisent à montrer comment un indice d'extinction très petit, qui n'a normalement qu'une influence négligeable, peut prendre une importance relative très grande au voisinage de la réflexion totale, c'est-à-dire quand :

$$\nu^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1$$

tend vers zéro.

# DEUXIÈME PARTIE

## CHAPITRE PREMIER

### Préparation des couches minces.

Les lames sont obtenues par vaporisation thermique à l'aide d'un appareillage et suivant une méthode classique.

L'appareil d'évaporation utilise un groupe de pompage composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile à trois étages. Le vide est fait dans une cloche de 30 cm de diamètre et de 35 cm de hauteur environ. La pression pendant les projections est de l'ordre de $10^{-5}$ mm de mercure.

Les dépôts sont généralement faits sur une lame prismatique de quartz ou de silice fondue, de forme carrée, de 5 cm de côté et d'angle 3°. Dans le cas des études en réflexion totale, les couches sont déposées sur la face hypoténuse d'un prisme rectangle isocèle. Dans tous les cas, pendant la projection, un cache couvre la moitié du support de façon que la couche mince ne se dépose que sur l'autre moitié, ce qui permet de réaliser les mesures photométriques en comparant les facteurs de réflexion ou de transmission de la lame à ceux du support nu.

Le creuset contenant le corps à vaporiser est une gouttière en tantale de 0,1 mm d'épaisseur. Une cache mobile, que l'on manœuvre de l'extérieur de la cloche à l'aide d'un aimant, peut recouvrir le creuset. On peut ainsi procéder au dégazage avant la projection ; de même, pour opérer la projection, on n'escamote le cache que lorsque le creuset a atteint la température convenable et on le remet en place avant de couper le courant. On est ainsi certain que la température du creuset, donc la vitesse de projection, sont restées constantes durant toute l'opération.

## CHAPITRE II

## Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.

Pour mesurer les facteurs de réflexion et de transmission de nos couches nous avons besoin d'un montage spectrophotométrique répondant à un certain nombre d'exigences.

Il nous faut tout d'abord pouvoir faire varier l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur la lame depuis l'incidence normale jusqu'au voisinage de l'incidence rasante. Cet angle d'incidence doit être mesurable avec une bonne précision, souvent de l'ordre de la minute.

D'autre part, le faisceau lumineux monochromatique doit être polarisé rectilignement, soit parallèlement, soit perpendiculairement au plan d'incidence, avant de tomber sur la lame.

Enfin, l'appareillage doit obligatoirement permettre de mesurer les facteurs de réflexion et de transmission avec une incertitude ne dépassant pas deux à trois millièmes en *valeur relative*, dans le cas général.

**Principe des mesures.** — Pour la mesure des facteurs de réflexion et de transmission des lames transparentes déposées sur support transparent et surtout des lames de faible indice de réfraction, la seule méthode applicable consiste à comparer le flux réfléchi ou transmis par la lame au flux réfléchi ou transmis par le support nu. En effet, il s'agit là de lames dont le facteur de réflexion est toujours inférieur à celui du support. La comparaison du flux réfléchi par la lame au flux incident, qui peut être recommandable dans le cas de lames à grand facteur de réflexion, malgré la complication mécanique qu'elle entraîne, est ici complètement à rejeter. Cette méthode conduirait en effet à comparer, dans le cas le plus favorable, des flux qui sont dans le rapport de 1 à 25 et on ne pourrait escompter qu'une précision relative très médiocre sur le facteur de réflexion mesuré. La seule méthode correcte dans notre cas est la comparaison du flux réfléchi ou transmis par la lame à un flux étalon de même ordre de grandeur. Le plus simple est évidemment de prendre comme flux étalon le flux réfléchi ou transmis par le support nu. Les mesures sont alors très simplifiées : pendant la projection on a pris soin de protéger par un cache la moitié du support, de façon que la lame ne soit déposée que sur l'autre moitié. Une simple translation suffit alors pour faire tomber le faisceau lumineux soit sur la lame, soit sur le support nu et pour comparer ainsi les deux flux réfléchis ou transmis correspondants.

Pour appliquer correctement cette méthode de mesure, il faut évi-

demment connaître avec certitude le facteur de réflexion du support. Deux cas sont à considérer :

1° Le support est en quartz (ou en silice fondue), donc inaltérable. On sait que le facteur de réflexion mesuré coïncide, à une précision au moins égale à celle exigée ici, avec la valeur que l'on peut calculer à l'aide des formules de Fresnel. Donc dans ce cas, le facteur de réflexion étalon est parfaitement constant dans le temps et facile à déterminer.

2° Si le support est en verre, ou en tout autre matériau altérable, on n'en connaît plus le facteur de réflexion *a priori*. On doit alors, pour chaque série de mesures, le comparer au facteur de réflexion d'une lame de quartz. Cette opération est susceptible d'une excellente précision, de l'ordre de 1 à 2 millièmes, puisqu'il s'agit de grandeurs très voisines ; mais elle complique évidemment les mesures.

D'autre part, les mesures en incidence oblique exigent que le faisceau incident soit polarisé rectilignement, parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence. En plaçant, dans le montage, le polariseur immédiatement avant la lame et en opérant les mesures par comparaison avec le support nu, pour chacun des deux états de polarisation successivement, on évite tous les inconvénients qui pourraient provenir du fait que le facteur de transmission de l'appareil, ainsi que la réponse de la cellule, dépendent fortement de l'état de polarisation de la lumière.

**Réalisation pratique.** — L'appareillage que nous avons réalisé pour répondre aux exigences que nous venons d'exposer se compose essentiellement des parties suivantes (fig. 3) :

1° d'une source de lumière suivie d'un monochromateur double et d'un système optique concentrant la lumière sur la lame ;

2° d'un dispositif mécanique portant, d'une part, la lame étudiée, d'autre part, l'appareil récepteur (cellule photoélectrique). La lame d'une part, la cellule d'autre part, peuvent tourner, indépendamment l'une de l'autre, autour du même axe vertical ;

3° d'un récepteur : cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons.

***Source de lumière, monochromateur et système optique.*** — La source de lumière est habituellement une lampe à filament de tungstène légèrement survoltée. On obtient avec cette source une excellente stabilité en l'alimentant par une batterie d'accumulateurs de grande capacité et en « tamponnant » avec une autre batterie.

Le monochromateur, double, est à optique de quartz.

A la sortie du monochromateur le flux lumineux tombe sur un système optique qui le concentre sur la lame. Le système optique placé

entre la fente de sortie du monochromateur et la lame est uniquement constitué par des miroirs, de façon à éviter tout chromatisme et pouvoir opérer en ultra-violet sans avoir à modifier aucun réglage. Ce système optique doit, de plus, remplir un certain nombre de conditions :

*a*) la fente de sortie du monochromateur doit avoir son image à l'infini, pour qu'on ait une incidence bien déterminée sur la lame ;

*b*) on doit avoir sur la lame une plage uniformément éclairée et de dimensions assez réduites ;

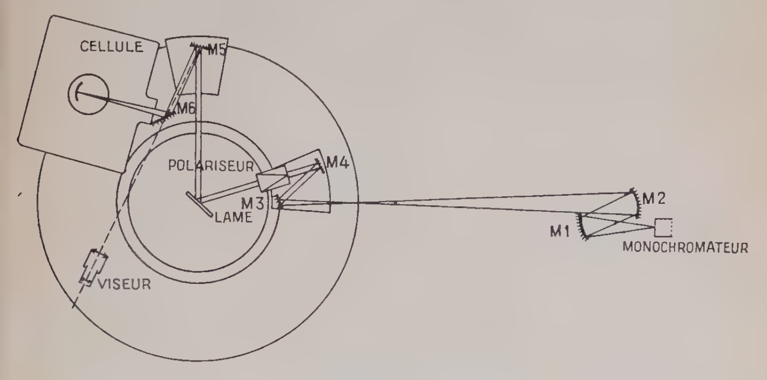



Fig. 3. — Spectrophotomètre : schéma optique.

*c*) le dernier miroir doit être assez éloigné de la lame pour qu'on puisse commodément introduire un polariseur d'assez grandes dimensions, sans qu'il gêne pour faire des mesures de facteurs de réflexion sous des incidences relativement faibles ;

*d*) enfin, on veut perdre le moins possible du flux lumineux issu du monochromateur qui, dans notre cas, est très ouvert (environ $f/4$).

C'est pour concilier ces différentes exigences qu'on a réalisé le système optique représenté sur le schéma (fig. 3). Il se compose d'un miroir concave $M_1$ qui projette la fente de sortie à l'infini, suivi d'un système afocal $M_2$-$M_4$, l'ensemble formant sur la lame une image, réduite dans le rapport 4, de la pupille de sortie du monochromateur. Le miroir $M_3$ est plan. On a ainsi, sur la lame, une plage lumineuse de 8 mm de diamètre seulement, tout en disposant d'un espace de 20 cm entre le dernier miroir et la lame.

C'est en cet endroit qu'est placé un polariseur. Il est à champ normal, genre Glazebrook ; sa section est de 30 × 30 mm et son ouverture angulaire est importante, car il est collé à la glycérine, ce qui le rend d'autre part utilisable dans l'ultra-violet. Ce polariseur est placé dans une monture munie de deux butées permettant de le placer sans tâton-

nement dans deux positions à 90° l'une de l'autre, positions dans lesquelles il laisse passer soit la vibration parallèle, soit la vibration perpendiculaire au plan d'incidence.

Pour réaliser des mesures de facteurs de réflexion en incidence quasi normale on supprime le polariseur, car il empêcherait d'atteindre des angles d'incidence assez faibles ; le reste du montage est combiné de façon à permettre des mesures sous une incidence pratiquement normale (incidence d'environ 2° à 3°).

***Dispositif mécanique*** (fig. 4). — Il se rapproche dans sa forme d'un goniomètre. Une plate-forme circulaire en acier, de 25 cm de diamètre et une couronne, en acier également, concentrique à la plate-forme et

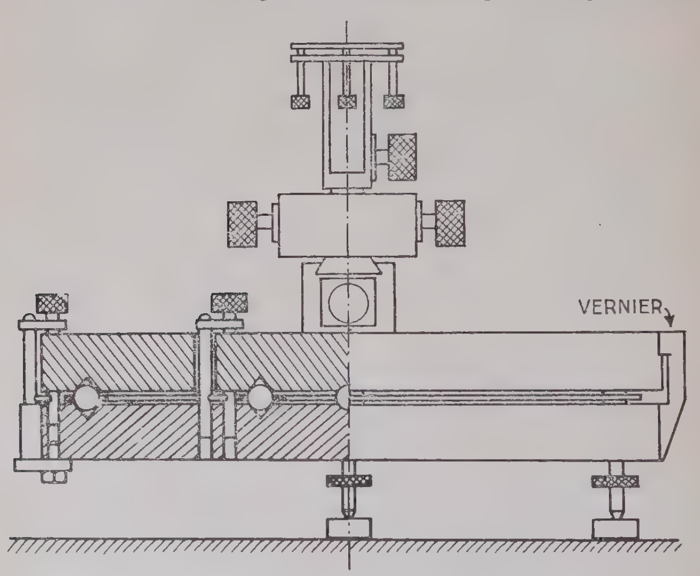



Fig. 4. — Spectrophotomètre : réalisation mécanique.

de 55 cm de diamètre extérieur, peuvent, indépendamment l'une de l'autre, tourner autour de leur axe commun, vertical.

La plate-forme centrale supporte trois glissières permettant de déplacer le petit plateau à vis calantes portant la lame suivant trois directions rectangulaires (deux horizontales et une verticale).

La couronne porte : le récepteur photoélectrique, deux miroirs $M_5$ et $M_6$ utilisés pour concentrer la lumière sur la cellule et un viseur utilisé pour le réglage comme il sera montré plus loin.

La circonférence extérieure de la couronne est graduée en tiers de degré. Deux verniers fixes au 1/20 permettent de lire la minute.

***Récepteur.*** — Nous utilisons comme récepteur une cellule photoélec-
rique à multiplicateurs d'électrons, à sept étages, du type de Lalle-
mand [16]. Sa fenêtre d'entrée, en verre extrêmement mince, permet
es mesures dans l'ultra-violet. Cette cellule est utilisée en courant
continu, suivant la technique développée par F. Lenouvel [17], qui évite
ous les inconvénients inhérents à l'emploi d'amplificateurs. Le courant
lébité par la cellule est directement mesuré par un galvanomètre sen-
sible ; tout effet de fatigue des multiplicateurs d'électrons est évité en

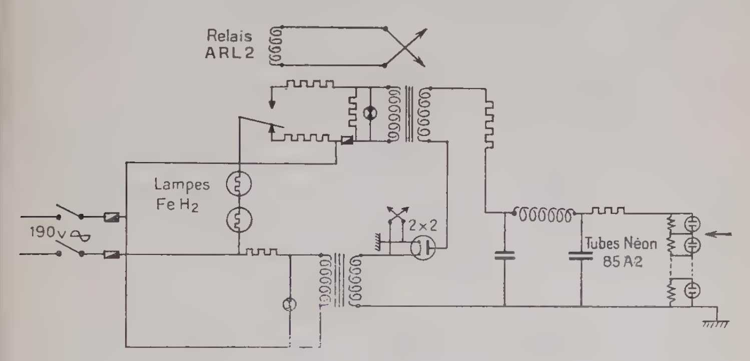



Fig. 5. — Schéma de la boîte d'alimentation stabilisée de la cellule à multiplicateurs d'électrons.

imitant l'intensité à une valeur d'environ $4.10^{-8}$ A [17] [18]. Un tel
nontage, à condition d'être alimenté par une source de tension parfai-
ement stable, donne d'excellents résultats au point de vue stabilité et
proportionnalité.

La source de courant alimentant la cellule est une boîte d'alimenta-
ion dont la tension de sortie est stabilisée par une chaîne de tubes au
éon, suivant le principe indiqué par Lallemand [16] et étudié par
enouvel [17]. Son schéma est le suivant (fig. 5).

Avec un tel montage, et en prenant soigneusement toutes les précau-
ions d'isolement nécessaires [17] la comparaison de deux flux, dont
ordre de grandeur n'est pas trop différent, peut être réalisée avec une
xcellente précision, de l'ordre de 1 à 2 millièmes en valeur relative.

***Mesure de l'angle d'incidence sur la lame.*** — Pour la mesure de
angle d'incidence sur la lame étudiée, on utilise un viseur, qui est
olidaire de la couronne mobile. Rappelons que cette couronne porte
ır sa circonférence extérieure une graduation en degrés et tiers de
egré, qui se déplace devant deux verniers fixes. Pour permettre le
églage, le miroir plan $M_6$ peut s'escamoter et le faisceau lumineux,
ı lieu de se concentrer sur la cathode de la cellule, vient alors tomber

sur le viseur. Ce dernier comporte un réticule dans le plan duquel vient se former une image de la fente de sortie du monochromateur.

On repère d'abord la position du cercle gradué lorsque, en l'absence de lame, le faisceau direct vient former l'image de la fente sur le réticule. Il est alors facile de régler l'angle d'incidence à une valeur donnée : il suffit d'amener la couronne mobile dans la position voulue et, ensuite, de faire tourner la plate-forme portant la lame jusqu'à ce que l'image de la fente se forme sur le réticule.

Ces opérations sont susceptibles d'une précision de l'ordre d'une ou deux minutes et nous avons vérifié la parfaite fidélité des mesures d'angle dans cette limite de précision.

C'est avec l'appareillage que nous venons de décrire que nous avons réalisé toutes les mesures de facteurs de réflexion et de transmission au cours de ce travail. Ses qualités de précision et de fidélité, aussi bien pour les mesures photométriques proprement dites que pour les mesures d'angle, nous ont permis l'étude spectrophotométrique précise des lames transparentes sous diverses incidences, ce qui, à notre connaissance, n'avait jamais été réalisé jusqu'ici.

# TROISIÈME PARTIE

## Résultats expérimentaux et interprétation.

## CHAPITRE PREMIER

### Spectrophotométrie en incidence normale.

Considérons une couche mince transparente, homogène, d'indice $n_2$ et d'épaisseur $d_2$, déposée sur un support transparent d'indice $n_3$ et plongée dans un milieu d'indice $n_1$. Lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente varie, la formule (14) montre que le facteur de réflexion sous incidence normale d'une telle couche subit des variations d'allure sinusoïdale. Supposons que l'indice $n_2$ de la couche soit compris entre $n_1$ et $n_3$. Le facteur de réflexion R est alors minimum pour les longueurs d'onde telles que :

$$\delta = 2n_2d_2 = (2k + 1)\frac{\lambda}{2}$$

et maximum pour les longueurs d'onde telles que $\delta = k\lambda$. La valeur des minima est donnée par :

$$R_m = \left[\frac{n_2^2 - n_1n_3}{n_2^2 + n_1n_3}\right]^2$$

| λ Å | R | T | 1-R-T | λ Å | R | T | 1-R-T | λ Å | R | T | 1-R-T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 580 | 0,0305 | 0,971 | — 0,001 | 4 485 | 0,0261 | 0,974 | 0,000 | 3 460 | 0,0201 | 0,979 | 0,001 |
| 6 360 | 0,0242 | 0,979 | — 0,003 | 4 385 | 0,0224 | 0,979 | — 0,001 | 3 410 | 0,0191 | 0,981 | 0,000 |
| 6 160 | 0,0154 | 0,989 | — 0,004 | 4 295 | 0,0173 | 0,984 | — 0,001 | 3 365 | | 0,982 | |
| 5 910 | 0,0070 | 0,995 | — 0,002 | 4 205 | 0,0116 | 0,990 | — 0,001 | 3 320 | | 0,985 | |
| 5 800 | 0,0040 | 0,997 | — 0,001 | 4 130 | 0,0069 | 0,993 | 0,000 | | | | |
| 5 680 | 0,0018 | 1,000 | — 0,002 | 4 055 | 0,0032 | 0,997 | 0,000 | | | | |
| 5 570 | 0,0007 | 1,000 | — 0,001 | 3 985 | 0,0015 | 1,000 | — 0,001 | | | | |
| 5 460 | 0,0009 | 1,000 | — 0,001 | 3 920 | 0,0015 | 0,999 | 0,000 | | | | |
| 5 360 | 0,0020 | 0,998 | 0,000 | 3 850 | 0,0033 | 0,997 | 0,000 | | | | |
| 5 275 | 0,0041 | 0,996 | 0,000 | 3 790 | 0,0060 | 0,994 | 0,000 | | | | |
| 5 100 | 0,0101 | 0,990 | 0,000 | 3 750 | 0,0097 | 0,990 | 0,000 | | | | |
| 4 960 | 0,0170 | 0,981 | 0,002 | 3 670 | 0,0131 | 0,986 | 0,001 | | | | |
| 4 840 | 0,0230 | 0,978 | — 0,001 | 3 610 | 0,0163 | 0,983 | 0,001 | | | | |
| 4 705 | 0,0267 | 0,973 | 0,000 | 3 560 | 0,0186 | 0,982 | 0,000 | | | | |
| 4 595 | 0,0278 | 0,972 | 0,000 | 3 505 | 0,0198 | 0,979 | 0,001 | | | | |

et la valeur des maxima par :

$$R_M = \left[\frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1}\right]^2.$$

Les maxima doivent donc être égaux au facteur de réflexion du support nu. Sur ces résultats est basée une des méthodes classiques permettant la détermination de l'épaisseur et de l'indice d'une couche mince transparente. Pour qu'on puisse l'appliquer, il suffit que l'épaisseur optique de la couche mince étudiée soit au moins égale à un quart de longueur d'onde dans l'intervalle spectral considéré. Soit alors $\lambda_1$ la longueur d'onde pour laquelle le facteur de réflexion prend sa valeur minimum $R_m$ ; la connaissance de $\lambda_1$ permet de déterminer l'épaisseur optique et la mesure de $R_m$ donne facilement l'indice $n_2$. La méthode est donc d'interprétation très simple.

Mais les mesures de facteurs de réflexion que nous avons faites montrent que les résultats expérimentaux ne s'accordent pas avec ces prévisions théoriques. Nous avons fait nos mesures sur un grand nombre de couches transparentes d'épaisseurs variées, obtenues par évaporation thermique de diverses substances. Le fluorure de calcium, la cryolithe, le fluorure de magnésium sont les principales. Le support était en verre, en silice amorphe ou en quartz. Remarquons tout de suite au sujet du quartz que nous n'avons pas à tenir compte de son anisotropie pour les mesures en incidence normale parce que nos lames supports sont taillées perpendiculairement à l'axe optique.

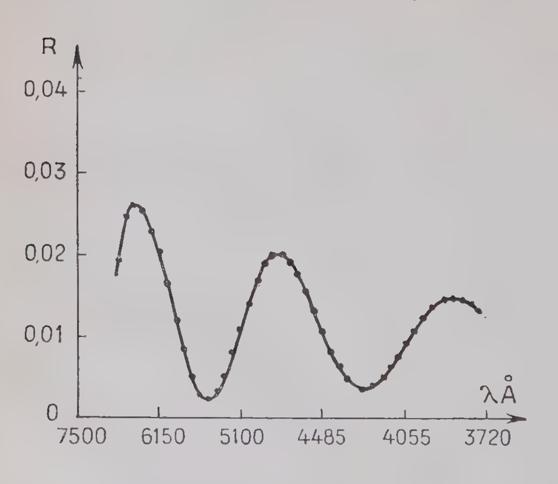



Fig. 6. — Facteurs de réflexion, en fonction de la longueur d'onde, d'une couche de fluorure de calcium déposée sur verre.

***Résultats relatifs au fluorure de calcium*** [6]. — Les courbes des figures 6 et 7 donnent, en fonction de la longueur d'onde, les facteurs de réflexion de deux couches de fluorure de calcium. La première est déposée sur verre ; son épaisseur optique est de l'ordre de 9 600 Å. La

deuxième est déposée sur quartz ; son épaisseur optique est de l'ordre de 6 900 Å.

On voit sur ces courbes que les maxima du facteur de réflexion sont toujours nettement inférieurs à ceux du support nu. De plus, la valeur $R_M$ de ces maxima est fonction de la longueur d'onde. Lorsqu'une lame est suffisamment épaisse pour donner plusieurs maxima dans l'intervalle spectral étudié, la valeur de ces maxima varie dans le même sens que la longueur d'onde. On voit par exemple, sur la figure 6, que les maxima passent de 0,015 dans le proche ultra-violet à 0,026 dans le rouge.

Si l'épaisseur optique de la lame étudiée est plus faible et qu'un seul

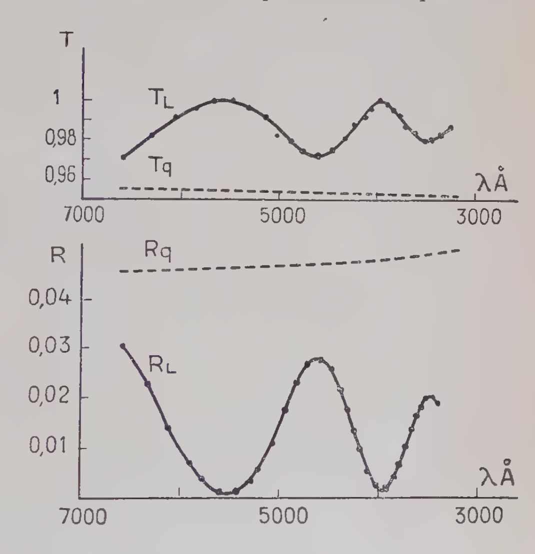



Fig. 7. — Facteurs de réflexion $R_L$ et facteurs de transmission $T_L$ en fonction de la longueur d'onde, d'une couche de fluorure de calcium déposée sur quartz. $R_q$ et $T_q$ représentent respectivement le facteur de réflexion et le facteur de transmission du support nu.

maximum soit mesurable, sa valeur est plus ou moins grande suivant la plus ou moins grande valeur de la longueur d'onde pour laquelle il se produit. Toutes les couches de fluorure de calcium que nous avons préparées ont donné des résultats analogues. Sur un certain nombre de ces couches nous avons mesuré également le facteur de transmission T afin de vérifier l'absence de toute absorption. Aux erreurs de mesure près, qui ne dépassent pas quelques millièmes, le facteur de transmission est exactement complémentaire du facteur de réflexion, ainsi qu'en témoigne le tableau de la page 17 relatif à la couche de fluorure de calcium sur quartz de la figure 7.

Il n'y a donc, en *incidence normale*, aucune perte de lumière mesurable, tout au moins pour les couches dont l'épaisseur ne dépasse pas une à deux longueurs d'onde. La courbe donnant le facteur de transmission en fonction de la longueur d'onde a été reportée aussi sur la figure 7. Les résultats qu'elle résume appellent une remarque dont

l'importance pratique est grande : c'est que l'effet « antireflet » de ces lames de fluorure de calcium est bien plus régulier en fonction de la longueur d'onde que ne le laissent prévoir les formules. Si le minimum du facteur de réflexion $R_m$ est égal par exemple à 1/1 000, le facteur de transmission devrait théoriquement varier, en fonction de la longueur d'onde, entre 99,9 p. 100 et 95,5 p. 100. En réalité, on voit sur le tableau ci-dessus que T n'est jamais inférieur à 97,3 p. 100 dans le spectre visible et à 98 p. 100 dans le début de l'ultra-violet. Il en est ainsi pour toutes les couches de fluorure de calcium que nous avons étudiées ; on a donc un gain important sur le facteur de transmission par rapport à ce que laissent prévoir les formules.

***Résultats relatifs à la cryolithe et au fluorure de magnésium.*** — La courbe de la figure 8 est relative à une couche mince de cryolithe

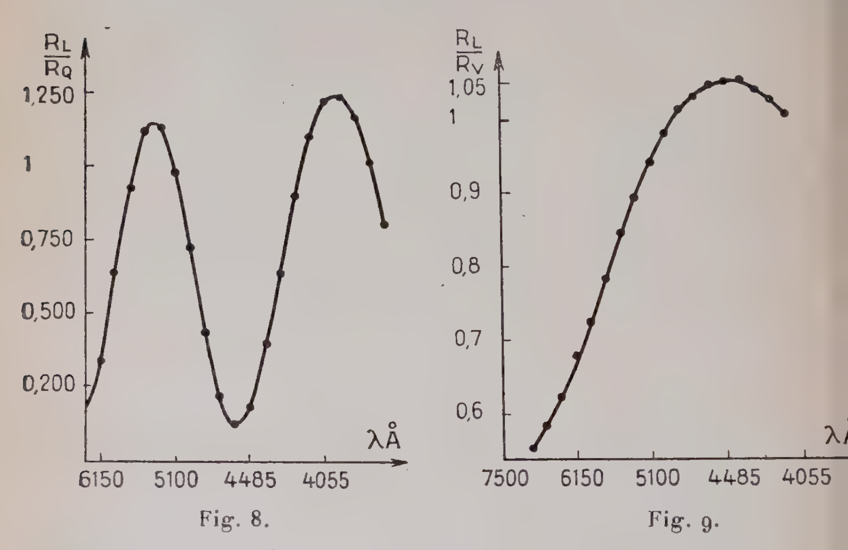



Fig. 8. — Rapport du facteur de réflexion $R_L$ d'une couche de cryolithe, déposée sur quartz, au facteur de réflexion $R_Q$ du support nu.

Fig. 9. — Rapport du facteur de réflexion $R_L$ d'une couche de fluorure de magnésium déposée sur verre, au facteur de réflexion $R_V$ du support.

d'épaisseur optique voisine de 8 000 Å, déposée sur quartz. Elle représente, en fonction de la longueur d'onde, le rapport $R_L/R_Q$ du facteur de réflexion de la couche à celui du support nu. La courbe de la figure 9 donne les mêmes résultats pour une couche de fluorure de magnésium déposée sur verre. Ici non plus, les résultats expérimentaux ne s'accordent pas avec les courbes théoriques ; les maxima du facteur de réflexion

ont supérieurs au facteur de réflexion du support et varient avec la ongueur d'onde. Il faut cependant noter que ces écarts sont nettement noins accusés dans le cas du fluorure de magnésium que dans celui e la cryolithe et surtout du fluorure de calcium.

**Interprétation des résultats précédents.** — Les résultats précédents ont inexplicables dans l'hypothèse d'une couche homogène puisque ans ce cas les maxima de R doivent obligatoirement être égaux au acteur de réflexion du support nu. Essayons de les interpréter, dans 'hypothèse d'une couche non homogène, en supposant simplement 'existence d'un gradient d'indice. Si l'indice de la couche, au lieu l'être constant, varie de la valeur $n'$, au contact de l'air, à la valeur $n''$ u contact du support, les maxima du facteur de réflexion prennent la orme :

$$R_M = \left[\frac{n_1 n'' - n' n_3}{n_1 n'' + n' n_3}\right]^2.$$

$R_M$ n'est donc plus égal au facteur de réflexion du support nu. On voit acilement que, $n_1$ étant inférieur à $n_3$, le maximum du facteur de éflexion d'une lame à indice variable est inférieur à celui d'une lame homogène si $n'$ est inférieur à $n''$. Donc, dans le cas du fluorure de calium, l'indice devrait croître lorsqu'on passe de l'interface lame-air à 'interface lame-support. Il devrait varier en sens inverse dans le cas le la cryolithe et du fluorure de magnésium. Cette hypothèse expliqueait donc le fait que $R_M$ est inférieur ou supérieur à sa valeur théoriue ; mais elle n'explique pas sa variation avec la longueur d'onde.

Nous avons montré, dans la première partie de ce travail, qu'une utre hypothèse possible était l'existence, sur chaque face de notre ouche mince, d'une couche de transition plus ou moins épaisse. On ait alors que, si $\rho' e^{j\varphi'}$ et $\rho'' e^{j\varphi''}$ désignent les coefficients de réflexion omplexes de chacune des couches de passage pris du côté de la couche rincipale, le facteur de réflexion de l'ensemble s'écrit :

$$R = 1 - \frac{(1-\rho'^2)(1-\rho''^2)}{(1-\rho'\rho'')^2 + 4\rho'\rho'' \sin^2 \frac{\psi}{2}}$$

vec $\psi = 2p_2 - \varphi' - \varphi''$.

On peut dire en somme, au point de vue du facteur de réflexion, u'on a une lame unique dont les coefficients de Fresnel aux deux nterfaces sont $\rho'$ et $\rho''$ et dont l'épaisseur optique est $\frac{\lambda\psi}{4\pi}$. Sous cette orme on prévoit que les variations de $R_M$ avec la longueur d'onde ourront s'expliquer, si on admet que $\rho'$ et $\rho''$ sont eux-mêmes fonction le la longueur d'onde. On peut montrer facilement que, même si $\rho'$ t $\rho''$ varient avec la longueur d'onde, ces variations sont suffisamment entes, par rapport à celles de $\sin^2 \frac{\psi}{2}$, pour que les maxima de R cor-

respondent toujours à $\sin^2 \frac{\psi}{2} = 1$ et les minima à $\sin^2 \frac{\psi}{2} = 0$. Les maxima de R s'écrivent alors :

$$R_M = \left[\frac{\rho' + \rho''}{1 + \rho'\rho''}\right]^2$$

et les minima :

$$R_m = \left[\frac{\rho' - \rho''}{1 - \rho'\rho''}\right]^2.$$

La couche mince est ainsi caractérisée, au point de vue spectrophotométrique, par les trois quantités $\rho'$, $\rho''$ et $\psi$. Essayons donc de les déterminer.

La connaissance des longueurs d'onde correspondant aux maxima ou minima de R permet facilement le calcul de $\psi$, donc de l'épaisseur optique $\frac{\lambda\psi}{4\pi}$ de la couche équivalente à notre ensemble de trois couches.

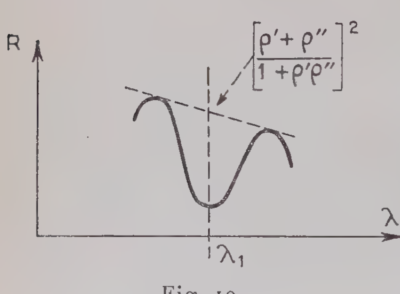



Fig. 10.

Le calcul de $\rho'$ et $\rho''$ pour une longueur d'onde donnée apparaît plus difficile car nous ne possédons qu'une seule donnée expérimentale qui est la valeur de R pour la longueur d'onde considérée. Dans le cas des couches assez épaisses, on peut tourner la difficulté de la façon suivante : supposons que, dans l'intervalle spectral étudié, nous ayons un minimum et deux maxima de R (fig. 10).

Pour la longueur d'onde $\lambda_1$ correspondant au minimum $R_m$, nous prendrons pour $\left[\frac{\rho' + \rho''}{1 + \rho'\rho''}\right]^2$ la valeur obtenue par interpolation entre les deux maxima qui encadrent $\lambda_1$. Cette opération est légitime puisque les valeurs de $R_M$ et $R_m$ ne sont fonction que de $\rho'$ et $\rho''$ et non de l'épaisseur ; l'interpolation que nous avons effectuée revient à prendre pour $\left[\frac{\rho' + \rho''}{1 + \rho'\rho''}\right]^2$ la valeur de $R_M$ qui correspondrait à une couche ayant les mêmes coefficients $\rho'$ et $\rho''$ que celle étudiée, mais dont l'épaisseur optique en différerait de $\frac{\lambda_1}{2}$. Connaissant alors les quantités $\left[\frac{\rho' + \rho''}{1 + \rho'\rho''}\right]^2$ et $\left[\frac{\rho' - \rho''}{1 - \rho'\rho''}\right]^2$ relatives à une même longueur d'onde, il est facile d'en déduire $\rho'$ et $\rho''$. Remarquons que, dans le cas d'une couche encore plus épaisse que celle que nous venons de considérer, il peut être possible de tracer, dans un certain intervalle spectral, les courbes $R_M = f(\lambda)$ et $R_m = f(\lambda)$, c'est-à-dire les courbes enveloppes de la courbe $R = f(\lambda)$. Dans ce cas, la détermination de $\rho'$ et $\rho''$ peut se faire pour toutes les longueurs d'onde de l'intervalle considéré.

Nous avons effectué de tels calculs pour un certain nombre de couches de fluorure de calcium. Voici les résultats relatifs à la couche sur verre dont les facteurs de réflexion en fonction de la longueur d'onde sont représentés par la courbe de la figure 6.

| λ Å | ρ' | ρ'' |
|---|---|---|
| 6 425 | 0,0610 | 0,104 |
| 5 460 | 0,0528 | 0,104 |
| 4 780 | 0,0457 | 0,102 |
| 4 240 | 0,0375 | 0,103 |
| 3 840 | 0,0294 | 0,100 |

Un fait apparaît clairement à la lecture de ce tableau : tandis que ρ'' ne varie que de quelques centièmes dans l'intervalle spectral étudié, ρ' passe du simple au double. Toutes les couches de fluorure de calcium que nous avons étudiées par ce procédé se comportent de façon analogue. Pour un des coefficients de réflexion, le module est toujours à peu près constant et voisin de 0,10, tandis que pour l'autre il varie, en fonction de la longueur d'onde, dans des proportions beaucoup plus importantes. L'interprétation de ce phénomène pourrait être la suivante : au coefficient constant ρ'' doit correspondre une surface de séparation ne présentant pas de couche de passage, ou présentant une couche de passage d'épaisseur très faible par rapport à la longueur d'onde (on sait en effet [13] que si une couche de passage a une épaisseur très petite par rapport à la longueur d'onde, sa présence ne modifie pas le facteur de réflexion de l'interface sur laquelle elle se trouve). Par contre, au coefficient variable ρ' doit correspondre une zone de transition, dont l'épaisseur n'est pas petite par rapport à la longueur d'onde.

Dans le calcul précédent, rien ne nous permet de distinguer une des interfaces de l'autre et nous ne savons pas, *a priori*, à laquelle affecter chacune des deux quantités ρ' et ρ''. D'autres considérations, en particulier les mesures en incidence oblique, nous montreront que les couches minces de fluorure de calcium présentent toujours, sur leur surface de séparation avec l'air, une couche de passage d'assez grande épaisseur. Nous admettrons donc ici que ρ'' correspond à l'interface couche-support et ρ' à l'interface couche-air. Il est alors facile de calculer l'indice du fluorure de calcium au voisinage du verre : il varie, pour la lame étudiée, de 1,23 dans le rouge à 1,25 dans l'ultra-violet.

Il reste à préciser la structure de la couche de passage côté air. Si nous admettons *a priori* qu'elle est homogène, ou que son indice varie lentement (au sens défini précédemment), le problème est relativement facile à résoudre. Faisons donc provisoirement cette hypothèse. La cou-

che de passage est alors définie par trois paramètres, son épaisseur optique et les deux coefficients de Fresnel sur ses deux interfaces $r'$ et $r''$. La connaissance de $\rho'$ pour trois longueurs d'onde différentes doit donc permettre de calculer ces trois paramètres. Nous avons effectivement effectué ce calcul dans le cas de la couche de fluorure de calcium considérée jusqu'ici. Nous avons trouvé une épaisseur optique de 730 Å et pour coefficients de Fresnel les valeurs $r' = 4,2 \cdot 10^{-2}$ et $r'' = 3,75 \cdot 10^{-2}$. Ces déterminations ayant été faites à l'aide des valeurs de $\rho'$ correspondant aux longueurs d'onde, 3 840 Å, 4 240 Å et 4 780 Å, les valeurs correspondant à 5 460 Å et 6 425 Å nous ont servi à la vérification et l'accord s'est révélé excellent. *Les trois paramètres ainsi déterminés paraissent donc représenter correctement les propriétés de cette couche de passage dans tout l'intervalle spectral étudié.*

Tels sont les différents résultats que nous pouvons tirer de l'étude spectrophotométrique en incidence normale de cette couche mince de fluorure de calcium. En résumé, nous connaissons :

— l'épaisseur optique de la couche prise dans son ensemble ;
— son indice au voisinage du support ;
— l'épaisseur optique de la couche de passage côté air ;
— les deux coefficients de Fresnel de cette couche de passage.

Nous savons, d'autre part, que la couche de passage au contact du verre, si elle existe, est d'épaisseur très petite par rapport à la longueur d'onde.

La figure 11 schématise ces résultats :

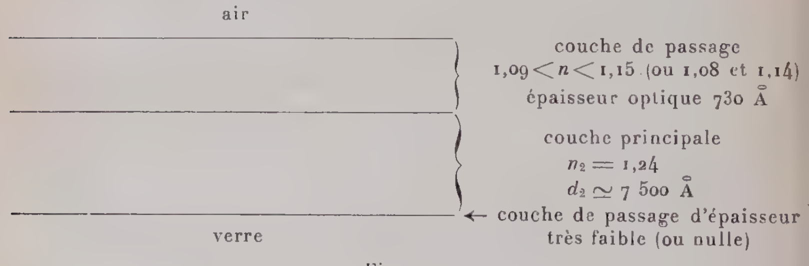



Fig. 11.

Cette figure a été faite en supposant l'indice de la couche principale constant. Il n'en est pas obligatoirement ainsi et rien ne prouve que cette couche ne présente pas elle-même un certain gradient d'indice.

Dans le cas de la couche de fluorure de calcium, que nous venons d'étudier en détail à titre d'exemple, la couche de passage située entre la couche principale et l'air peut encore être considérée comme étant à « indice lentement variable » ; les résultats ci-dessus montrent que nous sommes juste encore dans la limite indiquée lors de l'étude théorique

de la question. Plusieurs des couches de fluorure de calcium que nous avons étudiées se comportent comme celle-ci et l'étude de la couche de passage peut être faite en détail. Pour d'autres, par contre, l'étude de la couche de passage par le procédé utilisé plus haut ne conduit pas à des résultats cohérents. Sans aucun doute cela est dû au fait que l'indice de ces couches de passage varie trop rapidement. D'autre part, la méthode utilisée ci-dessus n'est applicable qu'à des couches assez épaisses pour qu'il soit possible de calculer les valeurs de $\rho'$ et $\rho''$ relatives à trois longueurs d'onde. On a évidemment intérêt, dans ces conditions, à pouvoir réaliser les mesures dans l'intervalle spectral le plus grand possible. En admettant qu'on dispose d'un spectrophotomètre permettant de mesurer R depuis 1 μ dans l'infra-rouge jusqu'à 2 500 Å dans l'ultra-violet environ, il ne sera quand même pas possible d'étudier des couches d'épaisseur optique inférieure à 2 500 Å.

Nous pourrions appliquer aux couches minces de cryolithe et de fluorure de magnésium les mêmes méthodes d'étude qu'aux couches de fluorure de calcium. Mais, comme, au cours de ce travail, nous n'avons étudié que des couches de cryolithe et de fluorure de magnésium d'épaisseurs généralement assez faibles, les mesures spectrophotométriques en incidence normale seules ne peuvent guère nous fournir de résultats. Nous nous réservons donc d'en reparler dans la suite de cet exposé.

On voit dès maintenant combien la structure des couches apparaît complexe et combien, par suite, la détermination des paramètres qui les caractérisent s'annonce difficile. L'étude spectrophotométrique en incidence normale nous a appris que nous avions affaire à un ensemble constitué d'une couche principale, dont l'indice n'est pas obligatoirement constant, entouré d'une ou de deux couches de passage elles-mêmes non homogènes. Cette méthode s'avère insuffisante, même dans le cas de couches assez épaisses, pour fournir tous les renseignements nécessaires sur leur structure ; elle est encore moins puissante dans le cas de couches plus minces. C'est que le nombre de paramètres à déterminer devient très important ; nous sommes loin de la structure simple d'une lame homogène, parfaitement définie par son indice et son épaisseur.

Remarquons, d'autre part, l'importance de l'erreur que l'on commettrait en appliquant brutalement à ces lames la méthode classique de détermination de l'indice et de l'épaisseur rappelée au début de ce chapitre. Dans le cas de la couche de fluorure de calcium prise en exemple, on arriverait ainsi à un indice de 1,29 alors que nous avons montré qu'il était en réalité de 1,24 au contact du verre.

Rappelons enfin que les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans le cas du fluorure de calcium montrent que le facteur de transmission de ces couches est toujours bien meilleur que celui que les formules permettent de calculer.

# CHAPITRE II

## Spectrophotométrie en incidence oblique.

Considérons une couche mince transparente, *homogène et isotrope*, d'indice $n_2$ et d'épaisseur $d_2$, déposée sur un support isotrope transparent d'indice $n_3$ et plongée dans l'air. Faisons tomber sur cette couche mince, sous une incidence $\theta_1$, un faisceau de lumière monochromatique polarisé rectilignement, parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence. Lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente varie, le facteur de réflexion R de la couche subit des variations d'allure sinusoïdale.

Supposons l'indice $n_2$ inférieur à celui du support. Si la vibration lumineuse est perpendiculaire au plan d'incidence, le facteur de réflexion est minimum lorsque :

$$\delta = 2n_2d_2 \cos \theta_2 = (2k + 1)\frac{\lambda}{2}$$

($\theta_2$ étant l'angle d'incidence dans la lame) ; R est maximum lorsque $d = k\lambda$. Les formules que nous avons établies précédemment (14) [4] montrent que, comme en incidence normale, les maxima sont égaux au facteur de réflexion du support nu et que les minima ont la valeur :

$$R_{m\perp} = \left[\frac{n_2^2 \cos^2 \theta_2 - n_1n_3 \cos \theta_1 \cos \theta_3}{n_2^2 \cos^2 \theta_2 + n_1n_3 \cos \theta_1 \cos \theta_3}\right]^2. \qquad (19a)$$

Lorsque la vibration lumineuse est dans le plan d'incidence, R est encore minimum pour $\delta = (2k + 1)\frac{\lambda}{2}$ et maximum pour $\delta = k\lambda$, tant que l'angle d'incidence $\theta_1$ est inférieur à l'angle de Brewster $\theta_B$ sur la surface air-couche mince. Lorsque $\theta_1$ est supérieur à $\theta_B$, R est maximum pour $\delta = (2k + 1)\frac{\lambda}{2}$ est minimum pour $\delta = k\lambda$. Cette inversion des maxima et minima par rapport au cas précédent provient de ce que le coefficient de Fresnel $r_1$ change de signe en passant par l'incidence brewstérienne. Lorsque $\theta_1$ est inférieur à $\theta_B$, les minima de R sont égaux à :

$$R_{m\|} = \left[\frac{\dfrac{n_2^2}{\cos^2 \theta_2} - \dfrac{n_1n_3}{\cos \theta_1 \cos \theta_3}}{\dfrac{n_2^2}{\cos^2 \theta_2} + \dfrac{n_1n_3}{\cos \theta_1 \cos \theta_3}}\right]^2 \qquad (19b)$$

et les maxima sont encore égaux au facteur de réflexion du support nu.

Lorsque $\theta_1$ est supérieur à $\theta_B$, ce sont les maxima qui prennent la forme (19*b*) et les minima qui sont égaux au facteur de réflexion du support. Enfin lorsque $\theta_1$ est égal à $\theta_B$, il n'y a plus d'interférences dans la lame puisque le coefficient de Fresnel est nul à une interface et l'on

voit facilement que le facteur de réflexion $R_L$ de la lame doit être égal au facteur de réflexion du support.

Si le support est une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique, les formules relatives à la vibration perpendiculaire au plan d'incidence ne sont pas modifiées. Il suffit d'y remplacer l'indice $n_3$ par l'indice ordinaire du quartz $n_0$. Dans les formules relatives à la vibration parallèle, il faut, d'après (18*d*), remplacer :

$$\frac{n_3}{\cos\theta_3} \quad \text{par} \quad \frac{n_0 n_e}{\sqrt{n_e^2 - n_1^2 \sin^2\theta_1}},$$

$n_e$ étant l'indice extraordinaire principal du quartz. La formule (19*b*) prend alors la forme :

$$R_{m\|} = \left[\frac{\dfrac{n_2^2}{\cos^2\theta_2} - \dfrac{n_1 n_0 n_e}{\cos\theta_1\sqrt{n_e^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}}{\dfrac{n_2^2}{\cos^2\theta_2} + \dfrac{n_1 n_0 n_e}{\cos\theta_1\sqrt{n_e^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}}\right]^2.$$

Dans le cas d'une couche *homogène et isotrope*, la spectrophotométrie en incidence oblique n'apporte évidemment pas d'éléments nouveaux par rapport à l'étude analogue faite en incidence normale, puisque cette dernière suffit pour déterminer les deux paramètres caractéristiques de la couche. Mais la spectrophotométrie en incidence normale, si elle peut permettre de juger de l'homogénéité d'une couche, ne donne aucun renseignement sur son isotropie. Or, rien ne prouve, *a priori*, que les couches minces obtenues par évaporation thermique sont parfaitement isotropes ; les mesures en incidence oblique sont donc toujours indispensables.

Si nous supposons donc que nous avons affaire à une couche mince anisotrope d'indices $n_{x2}$, $n_{y2}$ et $n_{z2}$, les formules (18) donnent les valeurs des coefficients de Fresnel sur les deux interfaces, dans le cas d'un support lui-même anisotrope. Nous considérerons que ce dernier est toujours un cristal uniaxe taillé perpendiculairement à l'axe, d'indices $n_{03}$ et $n_{e3}$. Dans ces conditions $R_{m\perp}$ conserve la forme (19*a*), à condition de remplacer $n_2$ par $n_{y2}$ et l'indice $n_3$ par $n_{03}$. Dans les formules relatives à la vibration située dans le plan d'incidence, il faut remplacer :

$$\frac{n_2}{\cos\theta_2} \text{ par } \frac{n_{x2}n_{z2}}{\sqrt{n_{z2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}} \text{ et } \frac{n_3}{\cos\theta_3} \text{ par } \frac{n_{x3}n_{z3}}{\sqrt{n_{z3}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}, \text{ c'est-à-dire}$$

par $\dfrac{n_{03}n_{e3}}{\sqrt{n_{e3}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}$. $R_{m\|}$ s'écrit donc :

$$R_{m\|} = \left[\frac{\dfrac{n_{x2}^2 n_{z2}^2}{n_{z2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} - \dfrac{n_1 n_{03} n_{e3}}{\cos\theta_1\sqrt{n_{e3}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}}{\dfrac{n_{x2}^2 n_{z2}^2}{n_{z2}^2 - n_1^2\sin^2\theta_1} + \dfrac{n_1 n_{03} n_{e3}}{\cos\theta_1\sqrt{n_e^2 - n_1^2\sin^2\theta_1}}}\right]^2.$$

La mesure de $R_{m\perp}$ permet de calculer $n_{y2}$. D'autre part, il y a de fortes chances, comme le montre Schopper [23], pour que les couches minces préparées dans les conditions habituelles, si elles sont anisotropes, soient des uniaxes dont l'axe optique est perpendiculaire au plan de la lame. Il semble que seules les couches préparées par projection oblique, ou déposées sur un support présentant lui-même une orientation privilégiée, puissent avoir elles-mêmes une orientation privilégiée dans leur plan. De toute façon, il suffit de faire tourner la lame dans son plan pour vérifier si on a effectivement $n_x = n_y$ et, dans le cas contraire, deux mesures de $R_\perp$, pour deux orientations différentes de la couche mince, permettraient de mesurer $n_x$ et $n_y$. Nous n'avons jamais observé ce phénomène jusqu'ici. Ensuite, la mesure de $R_{m\parallel}$ permet le calcul de $n_{z2}$.

Le chemin optique dans une couche mince anisotrope n'est pas le même pour les deux directions de polarisation. Il s'ensuit que les maxima et minima du facteur de réflexion n'ont pas lieu pour la même longueur d'onde, suivant qu'il s'agit de la vibration perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence. Pour la vibration perpendiculaire, les maxima et minima ont lieu pour les longueurs d'onde telles que :

$$\delta_\perp = 2d_2\sqrt{n_{y2}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} = k\frac{\lambda}{2}$$

tandis que, pour la vibration parallèle, $R_\parallel$ est maximum ou minimum quand :

$$\delta_\parallel = 2\frac{n_{x2}}{n_{z2}} d_2\sqrt{n_{z2}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} = k\frac{\lambda}{2}.$$

La position relative dans le spectre des maxima ou minima relatifs aux deux directions de polarisation pourrait donc donner immédiatement une indication sur l'anisotropie d'une couche mince *homogène*.

Les formules précédentes montrent que l'étude spectrophotométrique d'une couche mince, en incidence oblique, devrait permettre d'étudier facilement son anisotropie, c'est-à-dire de déterminer ses indices pour toutes les incidences. Malheureusement, les couches déposées par évaporation thermique n'étant jamais homogènes, l'interprétation des résultats obtenus est beaucoup plus difficile que ne le laissent prévoir les formules.

**Résultats expérimentaux.** — Les mesures de facteurs de réflexion en incidence oblique que nous avons effectuées mettent en évidence trois résultats principaux :

1° Comme en incidence normale, les maxima du facteur de réflexion (ou les minima s'il s'agit de $R_\parallel$ et d'incidences supérieures à $\theta_B$) ne sont jamais égaux à leur valeur théorique qui est égale au facteur de réflexion du support nu.

2° Les positions des maxima et des minima de R dans le spectre sont, en général, différentes pour les deux directions de polarisation [7].

3° Il n'y a pas disparition des interférences dans la lame lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle de Brewster sur la surface air-lame [8].

Nous ne nous étendrons pas sur le premier de ces résultats, qui n'est que l'extension à l'incidence oblique de ce que nous venons d'étudier en détail pour l'incidence normale. Voyons par contre le deuxième.

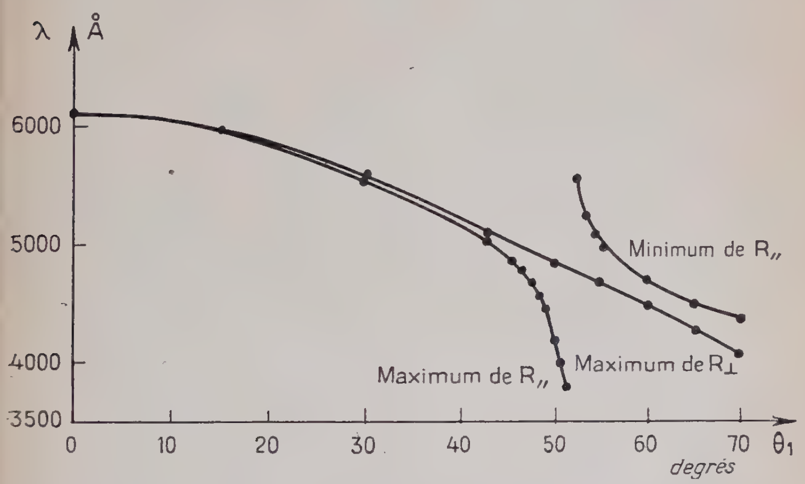



Fig. 12. — Positions dans le spectre en fonction de l'angle d'incidence et, pour les deux directions principales de polarisation, des maxima et des minima du facteur de réflexion d'une couche mince de fluorure de calcium.

La figure 12 est relative à une couche de fluorure de calcium ; elle représente, en fonction de l'angle d'incidence, la position dans le spectre des maxima et des minima de R. On voit que le maximum relatif à la vibration perpendiculaire au plan d'incidence se déplace progressivement vers les courtes longueurs d'onde à mesure que $\theta_1$ augmente ; ceci est normal car $n_2 d_2 \cos \theta_2$ diminue quand $\theta_1$ croît. Le maximum de $R_{\parallel}$ est confondu avec celui de $R_{\perp}$ pour les faibles incidences, puis il s'en écarte progressivement à mesure que $\theta_1$ augmente ; le maximum de $R_{\parallel}$ a lieu alors pour des longueurs d'onde plus faibles que le maximum de $R_{\perp}$. Lorsqu'on approche de 50°, le maximum de $R_{\parallel}$ se déplace rapidement vers les courtes longueurs d'onde, en s'écartant de plus en plus du maximum de $R_{\perp}$ ; en même temps, le minimum de $R_{\parallel}$ le plus voisin, du côté des grandes longueurs d'onde, en se déplaçant

lui aussi vers les courtes longueurs d'onde se rapproche rapidement du maximum de $R_\perp$. Au delà de 55° et jusque vers 70° il subsiste entre le maximum de $R_\perp$ et le minimum de $R_{||}$ un écart de l'ordre de 250 à 300 Å.

La courbe de la figure 13 est relative à une couche de cryolithe. On voit que le phénomène est analogue. Aux environs de 54°, les maxima et minima de $R_{||}$ se déplacent rapidement vers les courtes longueurs

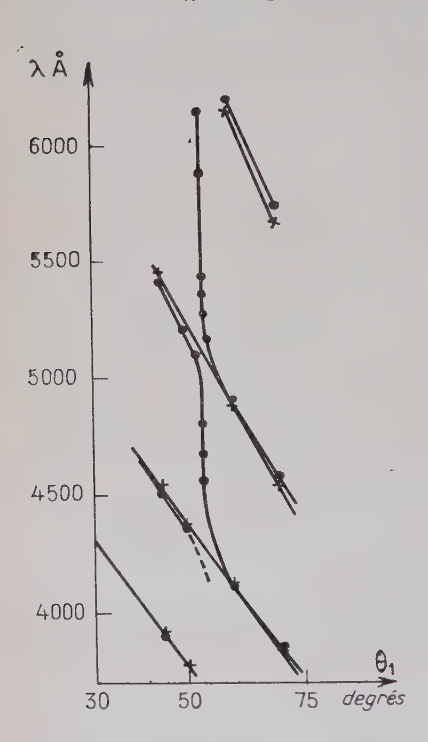



Fig. 13. — Positions dans le spectre, en fonction de l'angle d'incidence et pour les deux directions principales de polarisation, des maxima et minima du facteur de réflexion d'une couche mince de cryolithe. + : vibration perpendiculaire au plan d'incidence. o : vibration parallèle au plan d'incidence.

d'onde et viennent prendre dans le spectre *approximativement* la place du minimum ou du maximum le plus voisin. Voyons de plus près comment se passe cette inversion des maxima et des minima. Les courbes de la figure 14 le montrent dans le cas de la couche de cryolithe précédente ; elles donnent le rapport du facteur de réflexion de la couche $R_L$ à celui du support $R_Q$, en fonction de la longueur d'onde pour différentes incidences $\theta_1$, voisines de 54°.

Dans le cas du fluorure de calcium, le phénomène est identique, mais le déplacement est plus lent, ainsi qu'en témoigne la courbe de la figure 12.

*Le passage par l'incidence brewstérienne sur la surface air-lame ne se produit donc pas du tout comme le voudrait la théorie classique, relative aux couches « idéales », homogènes, limitées par des surfaces planes, parallèles, bien définies.*

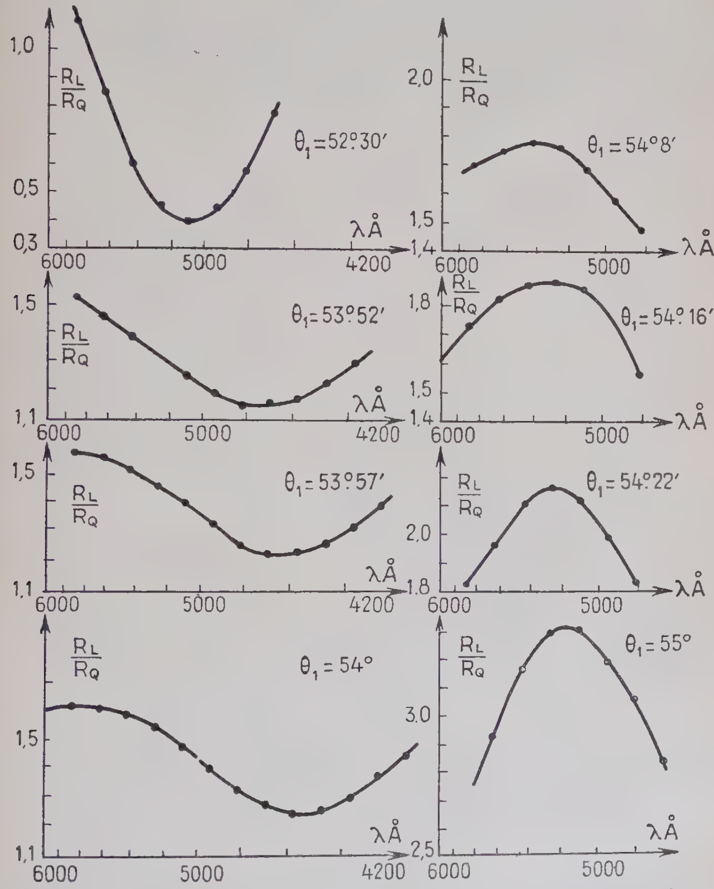



Fig. 14. — Rapport du facteur de réflexion $R_L$ d'une couche mince de cryolithe à celui du support nu $R_Q$ en fonction de la longueur d'onde, pour différentes incidences $\theta_1$ voisines de l'incidence brewstérienne $\theta_B$ sur l'interface air-couche mince *(courbes expérimentales)*.

Nous savons en effet que, théoriquement, lorsque $\theta_1$ est égal à $\theta_B$, les interférences dans la lame disparaissent et $R_L$ doit être égal à $R_Q$ pour toutes les longueurs d'onde. La courbe $R = f(\lambda)$ relative à cet angle d'incidence ne doit donc plus présenter d'oscillations. Les courbes de la

figure 15 représentent les variations du rapport $\frac{R_L}{R_Q}$ en fonction de l longueur d'onde, *calculées* pour quelques angles d'incidence voisin de $\theta_B$. Il s'agit d'une couche mince d'indice 1,375 ($\theta_B = 54°$), d'épais seur $d_2 = 5\,700$ Å, déposée sur quartz. La courbe relative à $\theta_1 = 54$ n'est pas parfaitement confondue avec la droite d'ordonnée 1 parce qu l'on a tenu compte de la dispersion de la couche mince, mais on voi que les écarts n'atteignent que quelques centièmes, bien que le calcu

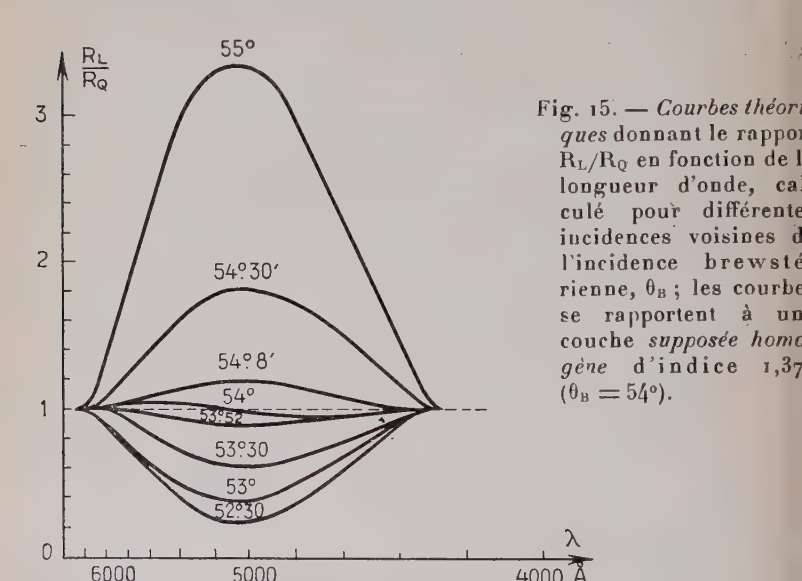



Fig. 15. — *Courbes théori ques* donnant le rappor $R_L/R_Q$ en fonction de l longueur d'onde, ca culé pour différente incidences voisines d l'incidence brewsté rienne, $\theta_B$ ; les courbe se rapportent à un couche *supposée homo gène* d'indice 1,37 ($\theta_B = 54°$).

ait été fait dans le cas d'une dispersion certainement supérieure à cell présentée par les couches minces de bas indice. On voit sur ces courbe que théoriquement les oscillations de $\frac{R_L}{R_Q}$ doivent s'effacer sur place mesure que $\theta_1$ croît jusqu'à $\theta_B$, pour s'inverser ensuite lorsque $\theta_1$ es supérieur à $\theta_B$ On a vu qu'en réalité, comme nous l'avons montré, le oscillations de $R_L/R_Q$ restent toujours très importantes et que le pas sage d'un maximum à un minimum, au lieu de se faire par inversio sur place, se fait par déplacement progressif de la courbe vers le courtes longueurs d'onde.

**Interprétation des résultats précédents.** — L'ensemble des résultat précédents apparaît comme une confirmation de l'existence de couche de passage sur les surfaces de séparation des couches minces étudiée avec l'air et avec le support. La maniere dont s'effectue le passage pa

l'incidence brewstérienne est certainement la preuve la plus directe de l'existence d'une couche de passage au contact de l'air. Le fait que les oscillations du facteur de réflexion $R_{\parallel}$ ne disparaissent jamais montre, en effet, que pour aucune incidence le coefficient de Fresnel air-couche mince $r_1$ n'est nul ; tandis que le déplacement progressif des maxima et minima de R dans le spectre prouve que le changement de phase à la réflexion correspondant $\Delta r_1$ varie lui-même progressivement, au lieu de présenter une discontinuité de $\pi$. Ce sont là des résultats caractéristiques de la présence d'une couche de passage sur la surface de séparation considérée. On sait que si une couche mince présente deux couches de passage sur ses interfaces, les maxima et minima du facteur de réflexion sont donnés par la relation $2p_2 - \varphi' - \varphi'' = k\pi$, $\varphi'$ et $\varphi''$ désignant les changements de phase par réflexion sur les deux couches de passage. Les longueurs d'onde correspondantes sont donc : $\lambda = \frac{4\pi n_2 d_2 \cos\theta_2}{k\pi + \varphi' + \varphi''}$. On voit facilement qu'un déplacement des maxima et des minima vers les longueurs d'onde décroissantes correspond à une augmentation de $\varphi'$, c'est-à-dire à une avance de phase. Il est facile de vérifier qu'on a une avance de phase de $\pi$ lorsqu'on traverse l'incidence brewstérienne dans le sens des incidences croissantes si l'indice de la couche de passage est inférieur à celui du milieu sur lequel elle est placée (l'autre milieu étant l'air) ; lorsque l'indice de la couche de passage est supérieur à celui du milieu sous-jacent, le passage par l'incidence brewstérienne se traduit par un retard de phase de $\pi$ (Il faut se souvenir que nous considérons ici les changements de phase à la réflexion $\varphi'$ et $\varphi''$ pris de l'intérieur de la couche mince).

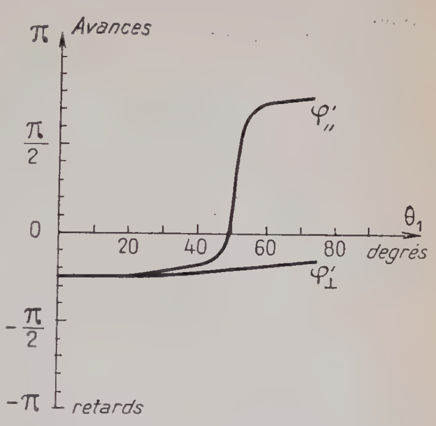


Fig. 16. — Changements de phase par réflexion sur une couche de passage d'indice 1,15, d'épaisseur 500 Å, déposée sur un milieu d'indice 1,25.

Aussi bien dans le cas de la cryolithe que du fluorure de calcium les maxima et minima de $R_{\parallel}$ se déplacent vers les courtes longueurs d'onde lorsqu'on traverse l'incidence brewstérienne dans le sens des incidences croissantes. Ce résultat nous prouve, dans les deux cas, l'existence au contact de l'air d'une couche de passage d'indice inférieur à celui de la couche principale. Dans le cas du fluorure de calcium, c'est une confirmation des résultats que nous avions déduits de l'étude

en incidence normale. La variation de $\varphi'$ au voisinage de l'incidenc
brewstérienne est beaucoup plus rapide dans le cas de la cryolithe qu
dans le cas du fluorure de calcium. La variation de $\varphi'$ en fonction d
l'angle d'incidence est d'autant plus lente que la couche de passage es
plus épaisse ou d'indice plus différent de celui du milieu sous-jacent
Pour la couche de cryolithe que nous étudions, $\varphi'$ varie de près de
dans un intervalle angulaire de quelques minutes ; il est facile de mon
trer que, dans ce cas, l'incidence correspondant à $\varphi' = \frac{\pi}{2}$ est pratique
ment égale à l'incidence brewstérienne en l'absence de couche de pas
sage ; c'est également pour cette incidence que le facteur de réflexion $\rho'$
sur la surface considérée est minimum. On peut dire que, dans ce cas
l'existence de la couche de passage ne modifie pas la valeur de l'angl
de Brewster de la surface sur laquelle elle est placée. Pour notre couch
de cryolithe on trouve $\theta_B = 54°$, d'où l'indice de cryolithe $n_2 = 1{,}375$
au voisinage de l'air. Lorsque la couche de passage est plus épaisse
comme c'est le cas pour le fluorure de calcium, le problème est plu
compliqué. L'angle d'incidence pour lequel $\varphi' = \frac{\pi}{2}$ ou celui pour lequel $\rho'$
est minimum ne sont, ni l'un, ni l'autre, égaux à l'angle de Brewste
de la surface en l'absence de couche de passage. On ne peut don
guère en déduire une valeur précise de l'indice.

L'existence de couches de passage au contact de l'air et au contac
du support explique non seulement les phénomènes au voisinage d
l'incidence brewstérienne, mais aussi le fait que les positions de
maxima et minima de R dans le spectre sont, pour toutes les incidences
différentes pour les deux directions de polarisation. En effet, les chan
gements de phase $\varphi'$ et $\varphi''$ sont eux-mêmes différents suivant qu'o
considère la vibration perpendiculaire ou la vibration parallèle au pla
d'incidence. L'hypothèse de l'anisotropie de la couche mince ne saura
à elle seule expliquer ce résultat, car elle serait en particulier incompa
tible avec le fait que la différence des longueurs d'onde $\Delta\lambda$ pour les
quelles se produisent les maxima ou minima de $R_\perp$ et de $R_{||}$ est d
signe différent suivant que l'angle d'incidence est inférieur ou supé
rieur à $\theta_B$. Par contre, ce résultat est tout à fait normal si l'on considèr
que ces différences $\Delta\lambda$ sont dues aux différences $\varphi'_\perp - \varphi'_{||}$ ou $\varphi''_\perp - \varphi''_{||}$.

Considérons le cas où une des couches de passage a une importanc
beaucoup plus grande que l'autre ; il en est ainsi pour le fluorure d
calcium. Nous pouvons admettre, dans ces conditions, que seule l
couche de passage considérée influe sur les valeurs de $\Delta\lambda$ ; la variatio
de $\Delta\lambda$ en fonction de l'angle d'incidence traduit alors directement le
variations de $\varphi'_\perp - \varphi'_{||}$. Les courbes de la figure 16 représentent le
variations de $\varphi'_\perp$ et de $\varphi'_{||}$ en fonction de $\theta_1$ dans le cas d'une couche d
passage d'indice 1,15, d'épaisseur 500 Å, déposée sur un milie
d'indice 1,25. On voit que les variations de $\varphi'_\perp$ et de $\varphi'_{||}$ représentées i

expliquent immédiatement les déplacements dans le spectre de $R_{m\perp}$ et $R_{m\parallel}$ représentés par la courbe de la figure 12.

Avant de terminer cette étude des résultats obtenus par la spectrophotométrie en incidence oblique, nous allons montrer qu'ils peuvent se compléter avec ceux donnés par les mesures en incidence normale. Prenons l'exemple de la couche mince de cryolithe sur quartz considérée plus haut. Son épaisseur est trop faible pour que la spectrophotométrie en incidence normale fournisse des résultats complets. Nous ne disposons en effet (fig. 8) que d'un minimum et de deux maxima ; il n'est par suite possible de déterminer les modules des coefficients de Fresnel $\rho'$ et $\rho''$ sur les deux interfaces que pour la longueur d'onde $\lambda = 4\,600$ Å correspondant au minimum. Le calcul donne pour $\rho'$ et $\rho''$ les valeurs 0,157 et 0,081, mais on ne sait pas, *a priori*, comment ces deux quantités varient avec la longueur d'onde ; on ne sait pas non plus de façon certaine quelle valeur correspond à $\rho'$ et à $\rho''$. Ces seuls résultats ne fournissent donc pratiquement aucune indication sur la structure de la couche étudiée. Mais l'étude au voisinage de l'incidence brewstérienne nous a indiqué que l'indice de la cryolithe au contact de l'air était égal à 1,375. A cette valeur de l'indice correspondrait un coefficient de Fresnel air-cryolithe, en l'absence de couche de passage, égal à 0,158. C'est donc, à 0,6 p. 100 près, la valeur trouvée plus haut pour $\rho'$. Nous sommes donc certains maintenant que cette valeur s'applique bien à l'interface qui est au contact de l'air ; mais surtout nous voyons que le module du coefficient de Fresnel air-cryolithe n'est pas modifié par la présence de la couche de passage. Nous savons que ce résultat est normal lorsque la couche de passage a une épaisseur petite par rapport à la longueur d'onde. Ceci nous permet maintenant de continuer notre étude en incidence normale : puisque $\rho'$ est indépendant de l'existence de la couche de passage, il n'est pas fonction de la longueur d'onde (à la dispersion près qui est négligeable) ; connaissant donc $\rho'$ pour les longueurs d'onde $\lambda = 5\,360$ Å et $\lambda = 4\,000$ Å correspondant aux maxima, il est facile d'en déduire $\rho''$. On trouve respectivement pour ces deux longueurs d'onde $\rho'' = 0{,}0747$ et $\rho'' = 0{,}0873$. $\rho''$ varie donc assez rapidement avec $\lambda$. Contrairement au cas du fluorure de calcium, c'est ici la couche de passage côté verre qui influe sur la valeur du facteur de réflexion R de la couche. Connaissant maintenant $\rho''$ pour trois longueurs d'onde, nous pouvons essayer d'en déduire les caractéristiques de la couche de passage correspondante, par la méthode utilisée dans le chapitre précédent pour le fluorure de calcium. Ceci nous conduit à $r''_1 = 0{,}177$ et $r''_2 = 0{,}122$ comme coefficients de Fresnel aux deux extrémités de la couche de passage, et à une épaisseur optique de l'ordre de 150 Å. Au contact du quartz, l'indice de la couche de passage serait égal à 1,09 et au contact de la cryolithe il serait égal à 1,08 en admettant que la couche principale de cryolithe ne

présente pas de gradient d'indice. Il ne faut cependant pas oublier q ces résultats ne peuvent être que des ordres de grandeur car on connaît pas la structure des couches de passage, qu'il est certaineme difficile d'assimiler elles-mêmes à des lames homogènes.

D'autre part, pour que ces derniers résultats soient certains, il fa drait dans certains cas que les mesures de R soient réalisées à 1/10 o près, ce qui n'a évidemment pas de sens. Malgré tout, les résultats q nous avons obtenus sont parfaitement cohérents et ils donnent des ind cations précieuses sur la structure des couches étudiées.

Nous venons de voir comment les mesures en incidence normale en incidence oblique se complétaient mutuellement pour nous perme tre de progresser dans l'étude de la structure de nos couches mince Cette structure étant en général complexe, il y a intérêt à tirer maximum de renseignements des mesures que l'on peut effectuer, serait-ce qu'à titre de vérification.

La remarque précédente apparaît particulièrement importante fait que de nombreuses méthodes de détermination des paramètr caractérisant les couches minces sont basées sur des mesures en in dence oblique.

L'une de ces méthodes [2] est basée sur le fait qu'à l'inciden brewstérienne relative à la surface air-couche mince, le facteur réflexion $R_{||}$ de la couche est égal à celui du support. Nous avons qu'en réalité il n'en était pas ainsi, et que, même si la couche de pa sage est assez mince, $R_{||}$ prend, à l'incidence brewstérienne, d valeurs tout à fait différentes de $R_0$ (fig. 14). On voit sur cette figu que l'application brutale de la méthode précédente peut conduire à d erreurs très importantes ; si l'on cherche par exemple à avoir $R_L =$ pour le jaune ($\lambda = 5800$ Å), on trouve $\theta_B = 52°30'$, d'où $n_2 = 1{,}305$ lieu de 1,375. Une telle méthode appliquée sans précaution cond donc à des résultats complètement erronés.

D'autres méthodes sont basées sur des mesures polarimétriques [ [26], [27] ; elles consistent essentiellement à faire tomber sur la co che mince étudiée un faisceau de lumière monochromatique polari rectilignement à 45° du plan d'incidence et à étudier la lumière ellip que réfléchie ; on en déduit la différence de phase par réflexion en les deux vibrations parallèle et perpendiculaire au plan d'inciden ainsi que le rapport de leurs intensités. Il ne nous est pas possible d'entrer dans le détail de ces diverses méthodes ; mais, comme dans cas précédent, il est évident qu'elles ne peuvent conduire à des résult corrects que dans le cas d'une couche homogène et isotrope ; sinon, est obligatoirement conduit à des erreurs. Un certain nombre de mes res polarimétriques que nous avons effectuées sur des couches de cr lithe nous ont confirmé ce point de vue. Remarquons, d'autre pa que ces mesures sont d'interprétation toujours plus difficile que mesures spectrophotométriques, car elles ne font pas intervenir

changements de phase ou les facteurs de réflexion en eux-mêmes, mais toujours les différences ou les rapports de ces quantités relatives à la composante parallèle et à la composante perpendiculaire. Dans le cas de couches anisotropes ou non homogènes, ces méthodes, si on veut les appliquer correctement, deviennent alors inextricables.

## CHAPITRE III

### Étude des couches minces dans la zone de réflexion totale.

**Introduction.** — Les rares auteurs qui ont étudié jusqu'à présent les phénomènes qui accompagnent la réflexion totale de la lumiere sur les couches minces se sont surtout occupés du cas où il y a des ondes évanescentes seulement dans la couche mince. On sait que l'étude de ce cas particulier, commencée il y a longtemps [14], [20], [21] a conduit récemment à des applications pratiques intéressantes avec les filtres à réflexion totale frustrée. Nous allons, pour notre part, nous attacher à l'étude de la réflexion totale proprement dite. Les auteurs qui ont traité la question par le calcul [3] ont toujours conclu en signalant qu'il s'agissait là de cas n'ayant pas d'intérêt pratique. Il semble en effet, *a priori*, que l'étude expérimentale d'une couche mince en réflexion totale ne puisse pas apporter de résultats nouveaux. Nous espérons montrer, dans ce qui suit, qu'il n'en est rien.

Considérons une couche mince transparente, isotrope, d'indice $n_2$, déposée sur la face hypoténuse d'un prisme à réflexion totale d'indice $n_1$ et plongée dans l'air. La lumière incidente tombe dans le verre sur la couche. Observons le faisceau réfléchi en faisant croître l'angle d'incidence $\theta_1$ dans le verre. Pour les faibles incidences, la réflexion est partielle ; le premier angle limite que l'on rencontre, lorsque $\theta_1$ croît, correspond à la réfraction limite sur la surface air-couche mince. La valeur correspondante de $\theta_1$ est la même que si la couche mince n'existait pas. A partir de cette incidence la réflexion est totale. On ne peut donc jamais observer la séparatrice correspondant à la réfraction limite sur la surface verre-couche mince. L'étude photométrique de la lumière réfléchie ne devrait donc donner aucun renseignement sur la couche mince, puisque la seule séparatrice que l'on puisse observer est la même que pour le prisme nu.

***Première expérience.*** — Nous allons montrer que l'expérience ne confirme pas toujours les prévisions que nous venons de rappeler.

Considérons donc le montage schématisé par la figure 17 ; la couche mince, déposée sur la face hypoténuse du prisme, est une couche de fluorure de calcium de quelques microns d'épaisseur (de 1 ou 2 λ jus-qu'à 10 λ d'épaisseur optique). Un faisceau lumineux convergent pola-risé parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence tombe sur le prisme et on observe la lumière réfléchie sur un écran placé dans le plan focal de la lentille L. On voit sur l'écran, comme l'annonce la théorie, la séparatrice correspondant à la réfraction limite sur l'interface couche mince-air et nous avons vérifié qu'elle occupe toujours exac-tement la même posi-tion que pour le verre nu. Mais, pour les incidences supérieures à l'angle limite couche-air la réflexion n'est pas totale dans tout le champ comme le voudrait la théorie. L'écran d'observation apparaît sillonné de quelques franges sombres qui, si la lame est assez épaisse, sont assez fines et asse contrastées pour être visibles sans difficulté. Pour des couches d'épais-seur inférieure à une ou deux longueurs d'onde, l'observation direct des franges par l'expérience précédente est plus difficile, mais il suffi de mesurer l'intensité de la lumière réfléchie en fonction de l'angl d'incidence pour vérifier que le phénomène est général : *la réflexion n'est pas totale, contrairement à ce qu'annoncent les calculs* et i existe pour certaines incidences des minima très nets du facteur d réflexion ; ils sont d'autant plus nombreux et mieux marqués que l couche est plus épaisse. Les courbes de la figure 18 représentent le fac-teur de réflexion en fonction de l'angle d'incidence $\theta_1$ dans le verre mesuré pour diverses longueurs d'onde, dans le cas d'une couche d fluorure de calcium d'environ 8 000 Å d'épaisseur.

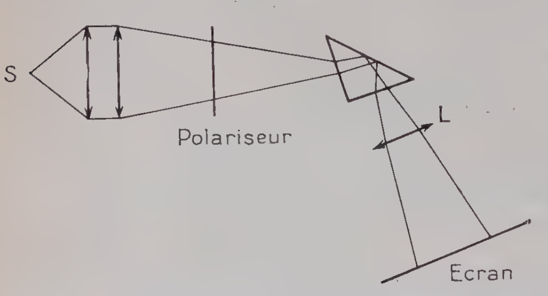



Fig. 17. — Schéma de l'expérience permettant d'observer des franges sombres pour des angles d'incidence supérieurs à l'angle limite couche mince-air.

***Interprétation. Expérience complémentaire de la précédente.*** — Pou expliquer le phénomène précédent, il suffit de rechercher ce qu devient la lumière qui n'est pas réfléchie par la lame, c'est-à-dire d rechercher le phénomène complémentaire du précédent. Cette lumièr n'est ni transmise, ni absorbée, mais elle est diffusée par la couch mince. Reprenons, en effet, l'expérience de la figure 17 ; mais au lie d'éclairer le prisme par un faisceau lumineux convergent, éclairons-l

par un faisceau parallèle assez intense et faisons varier lentement l'angle d'incidence ; plaçons-nous dans l'obscurité, en évitant la lumière parasite et observons la face hypoténuse du prisme ; pour certaines incidences la couche mince apparaît lumineuse : c'est qu'elle diffuse dans toutes les directions une partie de la lumière qu'elle reçoit ; il est facile de vérifier que les angles d'incidence pour lesquels cette diffusion est visible sont ceux pour lesquels le facteur de réflexion est minimum. Nous avons bien trouvé là le phénomène complémentaire du précédent ; la lumière qui manque à la réflexion est diffusée par la couche mince. Si, dans l'expérience que nous venons de décrire, le faisceau incident est un faisceau intense de lumière blanche, le phénomène est encore plus visible, la couche mince diffusant une lumière dont la couleur varie avec l'angle d'incidence.

D'après ce que l'on sait actuellement sur la structure granulaire des couches minces déposées par évaporation thermique, il est normal que ces couches diffusent une petite partie de la lumière qu'elles reçoivent. La perte de lumière due à la diffusion peut se traduire dans les formules par l'introduction d'un indice d'extinction $\varkappa$ ; nous allons donc essayer d'expliquer cette expérience en cherchant ce que devient le facteur de réflexion de la couche mince R, pour les incidences considérées, si l'indice $n_2$ est remplacé par $\nu_2 - j\varkappa_2$. Nous savons que cette absorption doit être assez faible pour ne pas produire de perte de lumière mesurable, en incidence normale, dans le cas d'une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur d'onde. Ceci nous conduit à une valeur $\varkappa_2$ comprise, au maximum, entre $10^{-3}$ et $10^{-4}$. Nous allons montrer qu'une aussi faible valeur de $\varkappa_2$ est suffisante pour expliquer un phénomène aussi important que celui décrit plus haut. Nous avons vu dans la première partie de ce travail comment s'établissent les formules relatives à un milieu absorbant ; supposons pour l'instant celui-ci isotrope. Dans la formule (11) [4] donnant le coefficient de réflexion complexe de la couche mince :

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2j\omega\gamma_2 d_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-2j\omega\gamma_2 d_2}}$$

le coefficient $\gamma_2$ prend la forme : $\gamma_2 = \frac{1}{c}(p - jq)$, $p$ et $q$ étant déterminés par les relations :

$$\begin{cases} p^2 - q^2 = \nu^2 - \varkappa^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1 \\ pq = \nu\varkappa. \end{cases}$$

L'exposant de l'exponentielle $2j\omega\gamma_2 d_2$ devient : $4\pi j \frac{d_2}{\lambda}(p - jq)$ ; on constate donc que l'absorption dans la couche mince est conditionnée par l'exponentielle $e^{-4\pi q \frac{d_2}{\lambda}}$. Ceci nous explique pourquoi un indice

d'extinction inférieur à $10^{-3}$, qui n'a aucune influence mesurable en incidence normale, ou en incidence oblique ordinaire, devient très important en réflexion totale. La quantité $q$ croît en effet rapidement lorsqu'on approche de l'angle limite correspondant à la surface verre-couche mince, c'est-à-dire lorsqu'on approche de l'incidence rasante dans la couche. Pour se rendre compte de cette augmentation de $q$, il suffit de se reporter par exemple à la méthode graphique de détermination des quantités $p$ et $q$ que nous avons indiquée [5]. Pour un milieu d'indice donné, le point de coordonnées $p$ et $q$ décrit une hyperbole équilatère ayant les axes de coordonnées comme asymptotes. Pour les faibles valeurs de $\varkappa$ que nous considérons, l'incidence limite correspond sensiblement à $p = q$, les incidences inférieures à $p > q$. On se rend ainsi facilement compte que $q$ croît rapidement lorsqu'on s'approche, par angles d'incidence croissants de l'incidence limite verre-couche mince. Remarquons que ce résultat, que nous venons ainsi de démontrer, paraît assez intuitif : lorsqu'on approche de l'incidence rasante dans la couche mince, la longueur du trajet suivi par la lumière dans ce milieu augmente rapidement ; il est donc normal que l'absorption fasse de même.

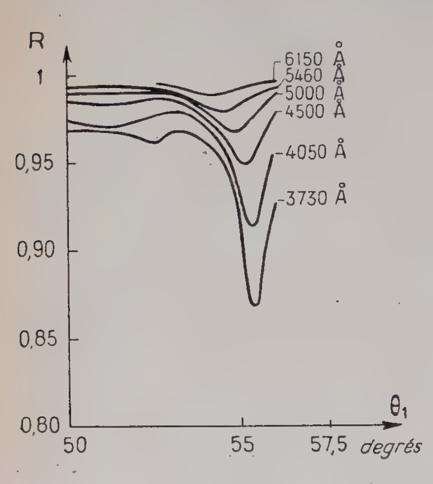



Fig. 18. — Facteurs de réflexion d'une couche de fluorure de calcium, mesurés pour diverses longueurs d'onde, sous des incidences supérieures à l'incidence limite couche mince-air.

On peut calculer le facteur de réflexion d'une couche mince, pour les angles d'incidence supérieurs à l'incidence limite couche mince-air en supposant le milieu $n_2$ légèrement absorbant. C'est ce que nous avons fait pour une lame d'épaisseur $d_2 = 4\lambda$, en prenant $\nu_2 = 1,25$ et $\varkappa_2 = 10^{-3}$. La courbe correspondante est donnée par la figure 19 ; elle est relative à la vibration perpendiculaire au plan d'incidence. On voit comment l'introduction d'un indice d'extinction égal seulement à $10^{-}$ suffit pour que le facteur de réflexion, dans la zone dite de réflexion totale, présente des oscillations très importantes, avec des minima descendant jusqu'à moins de 0,10. On a donc là l'explication des franges sombres observées dans notre première expérience et des courbes de la figure 18. Du fait que les couches minces de fluorure de calcium diffusent une faible partie de la lumière qui les traverse, la réflexion



Fig. 21 (en haut). — *Franges de diffusion*, obtenues, en lumière blanche, avec une couche de fluorure de calcium d'environ 5 $\mu$ d'épaisseur optique.

Fig. 22 (au milieu). — *Franges en lumière polarisée*, obtenues par réflexion totale sur la couche de fluorure de calcium précédente. (Nicols parallèles).

Fig. 23 (en bas). — Système de franges complémentaire de celui de la fig. 22 (Nicols croisés).

n'est plus totale pour les angles d'incidence compris entre l'incidence limite couche mince-air et l'incidence limite verre-couche. Par contre, au delà de cette dernière incidence, l'expérience montre que le facteur de réflexion reprend assez rapidement la valeur 1. Ceci est conforme au résultat du calcul (fig. 19) et se comprend aisément car, au delà de ce deuxième angle limite, il ne se propage dans la couche mince que des ondes évanescentes.

Fig. 19. — Facteurs de réflexion *calculés* pour des incidences supérieures à l'incidence limite couche mince-air, dans le cas d'une lame d'épaisseur $d_2 = 4\lambda$, d'indices $\nu_2 = 1{,}25$ et $\varkappa_2 = 10^{-3}$.

Il faut remarquer d'autre part que le fait que le facteur de réflexion soit inférieur à 1 au delà de l'angle limite peut s'expliquer simplement par l'introduction dans les formules d'un indice d'extinction $\varkappa$. Ce phénomène ne doit donc pas être obligatoirement lié à l'existence de lumière diffusée, mais doit pouvoir se retrouver dans le cas de couches faiblement absorbantes.

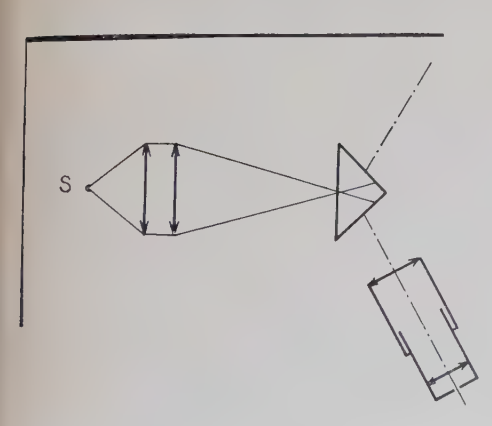



Fig. 20. — Schéma de l'expérience permettant d'observer les franges de diffusion.

***Franges de diffusion.*** — Une autre expérience va nous permettre de mettre plus facilement en évidence la lumière diffusée dans nos couches minces [9]. Elle est schématisée par la figure 20. La couche de fluorure de calcium est éclairée par un faisceau lumineux d'ouverture et d'incidence quelconques, la seule condition étant qu'il n'y ait pas de rayon qui puisse subir la réflexion

totale sur la face hypoténuse du prisme. On observe, avec une lunette réglée pour l'infini, dans des directions situées entre les deux incidences limites air-couche et couche-verre, directions dans lesquelles précédemment nous avons observé les franges sombres par réflexion. En l'absence de lumière diffusée, le champ d'observation devrait être maintenant complètement obscur. Il n'en est rien; le champ dans la lunette apparaît sillonné de franges brillantes fines et très contrastées. Si l'on place un analyseur devant la lunette, on constate que l'on a en réalité deux systèmes de franges, l'un polarisé parallèlement, l'autre perpendiculairement au plan d'incidence. Il est facile de vérifier que les franges brillantes obtenues ici par diffusion occupent exactement la place des franges sombres observées dans la lumière réfléchie au cours de la première expérience. Ce résultat s'explique aisément; les franges de diffusion sont dues au fait que la lumière diffusée par chaque particule de matière à l'intérieur de la lame subit des réflexions multiples sur les deux faces de celle-ci et se répartit par suite suivant un système de franges d'égale inclinaison; ces franges sont en réalité des anneaux à l'infini, mais la limitation due au prisme fait qu'on n'en observe qu'un petit arc. Si on considère chaque particule diffusante comme une source de lumière indépendante, le système de franges est le même pour toutes et tous ces systèmes se superposent puisqu'il n'y a pas de relation de phase déterminée entre les diverses sources. Si on calcule alors la position des maxima d'intensité de la lumière diffusée, on s'aperçoit sans difficulté que ces maxima occupent exactement la position des minima de la lumière réfléchie. Il se forme évidemment toujours deux systèmes de franges de diffusion, dont les positions sont symétriques par rapport à l'arête du prisme.

Observées en lumière blanche intense, ces franges présentent de vives colorations du fait que la position des maxima d'intensité varie avec la longueur d'onde. Au delà de l'incidence limite verre-couche, il n'y a pratiquement plus de lumière diffusée. La figure 21 représente le système de franges de diffusion obtenu, en lumière blanche, avec une couche de fluorure de calcium d'environ 5 $\mu$ d'épaisseur optique. Le faisceau incident est polarisé parallèlement au plan d'incidence.

***Anomalies au voisinage de l'angle limite verre-couche. Franges par polarisation*** [10]. — Nous avons dit plus haut que la présence de minima d'intensité dans la lumière réfléchie, ainsi que les franges de diffusion que nous venons de décrire, s'expliquaient correctement par l'introduction d'un indice d'extinction de l'ordre de $10^{-3}$ ou $10^{-4}$ dans l'indice complexe $n_2$ du milieu considéré. Ceci est tout à fait exact tant que l'on n'est pas au voisinage de l'angle limite verre-couche mince. On peut vérifier que les positions des franges correspondent bien alors à celles que l'on peut calculer, si l'on connaît par ailleurs les caractéristi-

ques de la couche mince (épaisseur optique, indice) en tenant compte naturellement de la présence de couches de passage dont une étude en incidence normale, ou en incidence oblique ordinaire, a pu permettre de connaître la nature. Mais cette concordance entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience n'existe plus au voisinage immédiat de l'angle limite verre-fluorure. Dans une zone d'environ un ou deux degrés avant cette incidence limite, la position des franges devient irrégulière. Le chemin optique dans la couche mince ne paraît plus varier régulièrement en fonction de l'angle d'incidence comme il le fait pour les incidences plus faibles. Une nouvelle expérience va nous permettre de montrer qu'il existe effectivement des anomalies importantes au point de vue changements de phase par réflexion dans cete région.

Nous reprenons le montage de notre première expérience (fig. 17), mais nous plaçons maintenant deux polariseurs de part et d'autre du prisme, leur section principale étant à 45° du plan d'incidence. Nous réalisons en somme une expérience d'interférences en lumière polarisée. Le calcul laisse prévoir que nous obtiendrons sur l'écran un système de franges ; en effet si $\varphi_{\perp}$ et $\varphi_{\parallel}$ sont les changements de phase à la réflexion relatifs à la vibration perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence, l'intensité en un point de l'écran est proportionnelle à $\cos^2 \varphi/2$ (avec $\varphi = \varphi_{\perp} - \varphi_{\parallel}$), ou à $\sin^2 \varphi/2$, suivant que les polariseurs sont parallèles ou croisés. Le calcul montre que $\varphi_{\perp} - \varphi_{\parallel}$ subit des variations d'allure sinusoïdale en fonction de l'angle d'incidence, d'où l'existence de franges sur l'écran. Mais ces franges devraient présenter un faible contraste, car l'amplitude des variations de $\varphi$ telle qu'on la calcule n'est pas très grande, de l'ordre de 50 gr par exemple pour une lame de 5 $\mu$ d'épaisseur optique ; ceci conduit, en nicols parallèles, à $I_M = 1$ et $I_m = 0{,}85$, donc à un contraste assez faible. D'autre part, ces franges devraient être régulièrement espacées, leur répartition en fonction de l'angle d'incidence ne présentant pas d'irrégularité. Or, ce n'est pas du tout ce que l'on constate expérimentalement ; on observe un système de franges beaucoup plus contrastées que ne le prévoient les calculs. En nicols parallèles, les minima sont pratiquement nuls et en nicols croisés les maxima sont très brillants. D'autre part, au voisinage de l'angle limite verre-fluorure, les positions de ces franges ne correspondent pas à celles prévues. On observe d'importantes irrégularités, comme dans le cas des franges de diffusion. Ces deux phénomènes paraissent liés. Les figures 22 et 23 représentent le système de franges ainsi obtenu, en lumière blanche, avec la même couche de fluorure de calcium que celle correspondant aux franges de diffusion de la figure 21.

La dernière expérience paraît indiquer qu'au voisinage de l'angle limite la différence de phase $\varphi = \varphi_{\perp} - \varphi_{\parallel}$ subit des variations anormales et beaucoup plus importantes que celles prévues par les formules. Pour étudier quantitativement ce phénomène nous avons mesuré dans

la lumière réfléchie la différence de phase $\varphi$ entre les composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Nous avons utilisé à cet effet un analyseur de Chaumont [11] monté sur un goniomètre qui nous a permis, pour toute valeur de l'angle d'incidence, de déterminer les caractéristiques de la lumière elliptique réfléchie. Notre étude a porté sur une série de couches de fluorure de calcium d'épaisseurs variées entre $\lambda/4$ et $10\,\lambda$ environ.

Pour des épaisseurs relativement faibles (jusqu'à une longueur

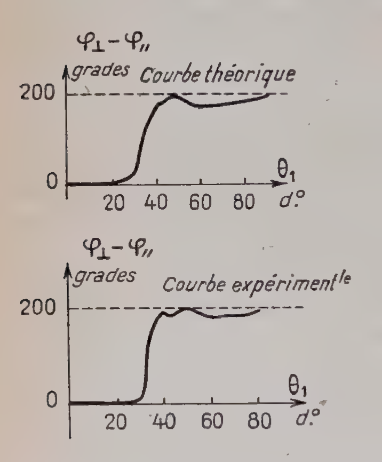



Fig. 24. — Différence entre le changement de phase à la réflexion $\varphi_\perp$ relatif à la vibration perpendiculaire au plan d'incidence et le changement de phase $\varphi_\parallel$ relatif à la vibration parallèle. Ces courbes sont relatives à une couche de fluorure de calcium d'épaisseur optique voisine de 3 025 Å.

d'onde environ) les courbes expérimentales ne s'écartent pas sensiblement des courbes théoriques (fig. 24). Mais pour des épaisseurs supérieures à $2\,\lambda$, le désaccord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques apparaît et s'aggrave à mesure que l'épaisseur croît.

La figure 25 montre la comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales pour une épaisseur optique de l'ordre de 14 500 Å, et une longueur d'onde de 5 893 Å. On voit que la courbe expérimentale, pour un angle d'incidence un peu inférieur à l'angle limite verre-couche mince, présente un minimum très accentué qui n'existe pas sur la courbe théorique. Pour des épaisseurs plus grandes les écarts entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques s'accentuent.

**Interprétation possible des résultats précédents.** — Rien de ce que nous savons jusqu'ici de la structure de nos couches minces ne nous permet d'expliquer les anomalies que nous venons d'observer. Les courbes de la figure 25 montrent que la différence de phase $\varphi = \varphi_\perp - \varphi_\parallel$ présente, pour une certaine incidence, une oscillation dont l'amplitude est de l'ordre de 170 grades alors que, sur la courbe théorique, elle ne dépasse pas 50 grades. L'existence de couches de passage sur les inter-

faces de notre couche mince n'explique pas ces importantes différences. Comme nous l'avons dit plus haut, on peut tenir compte de ces couches de passage lorsqu'on calcule $\varphi$, mais cela ne peut jamais conduire aux grandes variations observées expérimentalement. Il faut donc chercher une autre hypothèse. *Il semble que seule l'hypothèse d'une anisotropie de la couche mince puisse fournir l'explication cherchée.* Nous avons vu, lors de l'étude en incidence oblique ordinaire, que le fait que nos couches minces présentaient toujours des couches de passage ne nous permettait pas de déceler la présence d'une anisotropie possible. Mais, lorsqu'on est au voisinage de l'incidente rasante dans la couche mince, une faible anisotropie peut prendre une importance prépondérante, tandis que l'influence des couches de passage sur la différence de marche dans la couche n'est pas accrue. Nous savons, en effet, que si la couche mince est anisotrope le coefficient $\gamma_2$ de la formule (11) [4] donnant le coefficient de réflexion s'écrit sous les deux formes suivantes pour les deux directions de polarisation :

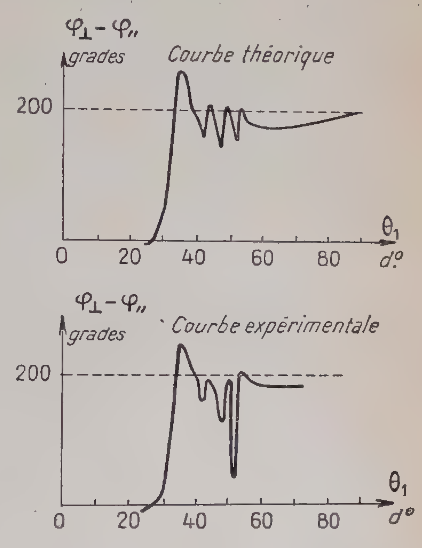



Fig. 25. — Différence entre les changements de phase à la réflexion $\varphi_\perp$ et $\varphi_{||}$ pour une couche de fluorure de calcium d'épaisseur optique de l'ordre de 14 500 Å.

$$\gamma_{2\perp} = \frac{1}{c}\sqrt{n_y^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}$$

$$\gamma_{2||} = \frac{1}{c}\frac{n_x}{n_z}\sqrt{n_z^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}.$$

Lorsqu'on approche de l'angle limite verre-couche mince, $\gamma_{2\perp}$ et $\gamma_{2||}$ tendent vers zéro. Il est alors évident que pour les incidences voisines de cet angle limite, une faible anisotropie, c'est-à-dire une différence relative très petite entre $n_y$ et $n_z$, suffit pour provoquer une différence relative beaucoup plus importante entre $\gamma_{2\perp}$ et $\gamma_{2||}$. Supposons par exemple une différence relative de 4/1 000 entre $n_y$ et $n_z$ ($n_y = 1{,}250$, $n_z = 1{,}255$) ; l'incidence limite dans le verre est alors voisine de 55° pour les deux directions de polarisation. Si $\theta_1 = 54°$, on

trouve $c\gamma_{2\perp} = 0{,}224$ et $c\gamma_{2\parallel} = 0{,}251$ : le chemin optique dans la couche mince étant proportionnel à $\gamma_2$, il s'ensuit que pour l'incidence considérée une différence relative de 4/1 000 sur l'indice entraîne une différence relative de plus de 10 p. 100 sur le chemin optique dans la couche mince. Pour des incidences encore plus proches de l'angle limite l'écart serait encore plus considérable.

A la lumière des considérations précédentes il est maintenant possible d'expliquer les anomalies présentées par les courbes qui représentent $\varphi_\perp - \varphi_\parallel$ en fonction de $\theta_1$. Le calcul montre que les changements de phase par réflexion $\varphi_\perp$ et $\varphi_\parallel$ varient rapidement, en fonction de $\theta_1$, au voisinage de certaines incidences (Ce sont les incidences pour lesquelles on a les minima d'intensité dans la lumière réfléchie ou les maxima des franges de diffusion). La courbe de la figure 26 représente $\varphi_\perp$ en fonction de $\theta_1$, calculé pour une couche d'épaisseur $4\lambda$, avec $\nu_2 = 1{,}25$ ; $\varphi_\parallel$ varie de façon analogue à $\varphi_\perp$. Si la couche mince est isotrope, les variations rapides de $\varphi$ se produisent à peu près simultanément pour les deux directions de polarisation ; c'est ce qui explique que la courbe $\varphi_\perp - \varphi_\parallel = f(\theta_1)$ ne présente jamais d'oscillations de grande amplitude. Par contre, si la couche mince est anisotrope, les brusques variations de $\varphi$ se produisent pour des incidences différentes pour les deux directions de polarisation et il s'ensuit pour certaines valeurs de $\theta_1$, des différences très importantes entre $\varphi_\perp$ et $\varphi_\parallel$. Ceci est naturellement d'autant plus marqué que la couche est plus épaisse et que l'on est plus près de l'incidence limite verre-couche mince. On explique ainsi très bien l'existence des profondes oscillations de $\varphi_\perp - \varphi_\parallel$ que l'on a observées expérimentalement. Si la couche est trop mince, pour aucune valeur de l'angle d'incidence l'épaisseur optique n'est suffisante pour que $\varphi_\perp$ et $\varphi_\parallel$ présentent une variation brusque, de même qu'il n'y a pas de minimum dans la lumière réfléchie. Il n'est alors pas possible d'observer d'oscillations de $\varphi_\perp - \varphi_\parallel$ ; c'est bien ce que nous a montré l'expérience.

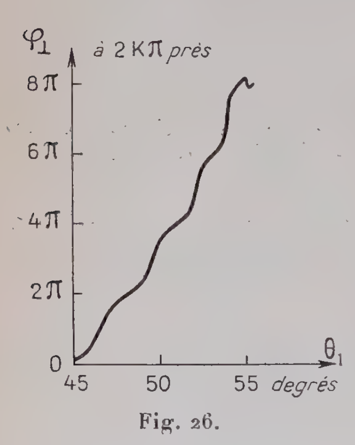


Fig. 26.

*Il suffit donc de supposer que les couches minces de fluorure de calcium sont légèrement anisotropes, avec une différence d'indices ne dépassant pas quelques millièmes, pour expliquer les différentes anomalies observées expérimentalement au voisinage de l'angle limite couche mince-verre.*

Il en est donc pour l'anisotropie comme pour la diffusion ; inappréciables l'une et l'autre en incidence normale ou en incidence oblique ordinaire, elles prennent dans la zone de réflexion totale une importance relative très grande, capable de provoquer des phénomènes aussi importants que tous ceux que nous venons d'exposer au cours de ce chapitre. Il importe, en effet, de souligner que les différents phénomènes que nous avons décrits ici sont tous très marqués, que ce soient les oscillations du facteur de réflexion, les franges de diffusion, les franges par polarisation ou les oscillations de $\varphi_{\perp} - \varphi_{\parallel}$. Il suffit, pour s'en convaincre, de regarder les figures et les photographies qui illustrent ce chapitre. Or, tout cela s'explique par l'introduction d'un indice d'extinction inférieur à $10^{-3}$ et d'une anisotropie de quelques millièmes. C'est dire l'intérêt présenté par les mesures dans la zone dite de réflexion totale. Par suite de la très grande inclinaison des rayons lumineux dans la couche mince, toute une série de phénomènes tels que la diffusion, l'absorption, l'anisotropie, trop faibles pour être observés dans les conditions ordinaires, deviennent alors importants et faciles à mesurer.

Les divers résultats expérimentaux exposés au cours de ce chapitre sont autant de preuves de ce que l'hypothèse simplificatrice qui considère les couches minces comme homogènes, continues (donc non diffusantes) et isotropes est incapable d'expliquer un grand nombre de phénomènes dont ces couches sont le siège.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail a été consacré à l'étude précise des propriété optiques de couches minces transparentes, préparées par évaporation thermique de certaines substances, et à l'application des résultats expérimentaux obtenus à la détermination de la structure de ces couches.

La première partie est réservée à la théorie. Nous y étudions par le calcul l'influence de l'hétérogénéité, de l'anisotropie et de la structure discontinue des couches sur leurs propriétés optiques. Nous nous appuyons pour cela sur un travail, publié précédemment [4], dans lequel nous avons établi les formules donnant les coefficients de réflexion et de transmission complexes à la surface de séparation de deux milieux, puis les coefficients de réflexion et de transmission d'une couche mince. Ces formules ont été établies sous une forme très générale, en supposant que les différents milieux pouvaient être absorbants, anisotropes et dichroïques. Au cours du même travail, nous avons explicité, à partir de ces formules générales, le cas d'une couche transparente, homogène et isotrope, ce qui nous a conduit aux formules classiques, seules utilisées jusqu'ici par les auteurs qui ont étudié les propriétés optiques des lames transparentes. Ici, nous reprenons ces formules établies en [4] et nous montrons comment il faut les modifier

pour tenir compte d'un gradient d'indice dans la couche mince, de l'existence de couches de passage sur les interfaces, de la diffusion et de l'anisotropie. Nous sommes ainsi en possession des éléments théoriques nécessaires pour interpréter par la suite nos résultats expérimentaux et en déduire des indications sur la structure des couches étudiées.

La deuxième partie est consacrée à la description de l'appareillage que nous avons dû réaliser pour mesurer d'une manière très précise les facteurs de réflexion et de transmission. Cet appareillage permet l'étude spectrophotométrique des couches minces sous toutes les incidences ; la précision des mesures photométriques est de l'ordre de 2 à 3 millièmes généralement, et celle des mesures d'angles de 1 à 2 minutes. De telles études spectrophotométriques précises des couches minces sous diverses incidences n'avaient, à notre connaissance, jamais été réalisées jusqu'ici.

Dans la troisième partie de ce travail, nous présentons les résultats expérimentaux nouveaux que nous avons obtenus et nous montrons les différences entre ces résultats et ceux auxquels conduisent les formules classiques, pratiquement seules utilisées jusqu'ici par les nombreux auteurs qui ont étudié cette question.

Nous sommes ainsi amené à montrer que les couches minces transparentes, obtenues par évaporation thermique de certaines substances sont loin de posséder la structure simple d'une lame continue, homogène, isotrope, limitée par des faces planes et parallèles ; structure simplifiée qui leur a pourtant été jusqu'ici toujours plus ou moins implicitement attribuée.

Nous montrons quelles indications sur la structure véritable des couches peuvent fournir les différentes mesures réalisées.

*Les mesures spectrophotométriques en incidence normale* indiquent que les couches ne sont jamais homogènes, c'est-à-dire que l'indice n'est pas constant dans toute l'épaisseur ; en particulier les surfaces de séparation de la lame mince avec les deux milieux environnants présentent toujours des couches de passage plus ou moins épaisses. Nous montrons de façon détaillée comment, dans certains cas, les mesures en incidence normale donnent des renseignements précis sur la structure de la couche principale et des couches de passage.

*Les mesures spectrophotométriques en incidence oblique*, et en particulier au voisinage de l'incidence brewstérienne, nous ont fourni également un certain nombre de résultats nouveaux que nous présentons dans le chapitre suivant. Ils confirment et précisent, de façon souvent plus directe qu'en incidence normale, l'existence et la structure des couches de passage.

Dans tous les cas, aussi bien en incidence normale qu'en incidence oblique, il faut remarquer que l'application brutale des méthodes clas-

siques de détermination des paramètres caractérisant la couche mince ne peuvent conduire qu'à des résultats plus ou moins erronés.

*Les mesures dans la zone de réflexion totale* conduisent à des résultats particulièrement intéressants que nous avons étudiés en détail dans le cas du fluorure de calcium. Contrairement au résultat prévu par la théorie classique, le facteur de réflexion est inférieur à l'unité, pour des angles d'incidence supérieurs à l'angle limite couche-air, et, si la couche est assez épaisse, il présente des oscillations très importantes. Nous montrons que ces phénomènes prouvent que la couche mince diffuse une partie de la lumière qu'elle reçoit. Pour des couches assez épaisses cette lumière diffusée peut s'observer sous forme d'un brillant système de franges de diffusion.

L'observation des franges obtenues en lumière polarisée et l'étude quantitative correspondante réalisée à l'analyseur de Chaumont montrent l'existence de grandes différences de phase entre la vibration parallèle et la vibration perpendiculaire au plan d'incidence. Nous établissons que l'hypothèse d'une faible anisotropie de la couche mince paraît seule capable de permettre une explication de ces phénomènes.

L'ensemble de tous ces résultats expérimentaux s'interprète donc correctement ; mais ils prouvent que les couches minces considérées ne sont ni homogènes, ni continues, ni isotropes.

On sait actuellement de façon certaine [28], [24] que les couches minces obtenues par évaporation thermique, qu'elles soient transparentes ou absorbantes, sont granulaires ; elles sont constituées de microcristallites plus ou moins séparés les uns des autres. Cette structure lacunaire explique le fait que l'indice de la couche est toujours inférieur à celui du corps massif [19] ; elle est aussi la cause de la diffusion par les couches d'une partie de la lumière qu'elles reçoivent. Il est d'ailleurs très net que les couches transparentes de bas indice pour lesquelles la diffusion est de beaucoup la plus importante sont celles de fluorure de calcium. Or, ce sont également les plus lacunaires, ainsi que le prouve la grande différence entre l'indice des couches ($\simeq$ 1,25) et celui du corps massif (1,43).

L'existence de couches de passage peut être due à plusieurs causes : du côté air, on peut penser à une altération de la couche, mais cette hypothèse paraît peu vraisemblable du côté support. Dans le cas d'un support cristallin, l'existence d'un phénomène d'épitaxie serait possible, mais nous n'avons jamais observé de différences appréciables entre les couches déposées sur support cristallin et celles déposées sur support amorphe. Peut-être faut-il encore rechercher la cause de l'existence de ces zones de transition que représentent les couches de passage dans la structure lacunaire des couches minces. Un coefficient de remplissage plus fort ou plus faible au voisinage de l'air ou du support expliquerait l'existence d'une couche de passage d'indice différent de

celui du reste de la couche mince. Il paraît du reste assez intuitif de penser que, du fait de la structure lacunaire des lames, les surfaces de séparation avec les milieux environnants ne peuvent guère se présenter comme parfaitement planes, mais sont elles-mêmes de forme plus ou moins granulaire, ce qui équivaut à l'existence d'une zone de transition plus ou moins épaisse.

Quoi qu'il en soit, ces couches minces ne sont ni continues, ni homogènes, ni isotropes, ni limitées par des faces planes et parallèles. Leur structure est en réalité beaucoup plus complexe que celle qu'on leur attribue généralement. Une étude expérimentale très complète et très précise est nécessaire si on veut essayer de connaître en détail leur véritable structure.

Les méthodes habituelles de détermination des paramètres caracté-ristiques des couches minces transparentes, si elles sont maniées sans précautions, ne peuvent conduire qu'à des résultats erronés. Ceci es particulièrement vrai pour les méthodes basées sur des mesures spec trophotométriques ou polarimétriques en incidence oblique. Les mesu res en incidence normale, en effet, ne sont pas affectées par une éven tuelle anisotropie de la couche ; la présence d'un gradient d'indice ou de couches de passage intervient certes, en incidence normale, mai d'une façon relativement facile à mettre en évidence et à interpréter Par contre, dans le cas des mesures en incidence oblique, et en parti culier des méthodes polarimétriques, nous avons montré que les résul tats étaient pratiquement impossibles à interpréter correctement dan le cas d'une lame mince anisotrope ou présentant des couches d passage.

Remarquons enfin que les nombreux travaux effectués ces dernière années en vue d'étudier la structure des couches minces ont presqu tous utilisé la microscopie électronique et la diffraction électronique Ces moyens, certes puissants, présentent cependant un certain nombr d'inconvénients que n'ont pas les procédés purement optiques. L'élec tron, tout d'abord, est un projectile doué d'une énergie cinétique beau coup plus grande que le photon ; il peut par suite perturber, sino détruire, la couche soumise à son bombardement, tandis que le photo la respecte. D'autre part, la microscopie électronique et la diffractio d'électron ne permettent pas une analyse aussi détaillée de la structur d'une couche que les procédés optiques ; elles ne donnent que des résu tats globaux, valables pour la couche mince prise dans son ensembl et seraient, par exemple, sans doute incapables de fournir des rense gnements sur l'existence et la nature de couches de passage ou de gr dients d'indice. C'est par là qu'apparaît tout l'intérêt des méthod optiques pour les études de structure.

---

## BIBLIOGRAPHIE


1. F. Abelès. — *Ann. Phys.*, Fr., 1950, **5**, 620.
2. F. Abelès. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1949, **228**, 553.
3. F. Abelès. — *Ann. Phys.*, Fr., 1950, **5**, 731.
4. P. Bousquet. — *Ann. Phys.*, Fr., 1957, **2**, 5.
5. P. Bousquet. — *J. Phys. Radium*, Fr., 1952, **13**, 294.
6. P. Bousquet. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1954, **238**, 1485.
7. P. Bousquet. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1955, **241**, 478.
8. P. Bousquet. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1955, **240**, 2502.
9. P. Bousquet. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1953, **237**, 516.
10. P. Bousquet. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1954, **239**, 406.
11. L. Chaumont. — *Ann. Phys.*, Fr. [9], **4**, 101.
12. P. Cotton et P. Rouard. — « Mise au point bibliographique sur les propriétés optiques des lames minces solides ». *J. Phys. Radium*, Fr., 1950, **11**, 462, références (2, 1 à 2, 28).
13. P. Drude. — *Wied. Ann.*, Dtsch., 1891, **43**, 126.
14. A. Fresnel. — *Œuvres*, **2**, 179.
15. P. Jacquinot. — *Rev. Opt. théor. instrum.*, Fr., 1942, **21**, 15.
16. A. Lallemand. — *J. Phys. Radium*, Fr., 1949, **10**, 235.
17. F. Lenouvel. — *Thèse Doct. Sci. phys.*, 1953, Paris.
18. F. Lenouvel et J. Daguillon. — *J. Phys. Radium*, 1954, **15**, 287.
19. D. Malé. — *Ann. Phys.*, Fr., 1954, **9**. 29.
20. I. Newton. — *Traité d'Optique*, **2**, observ. 1, 4 et 7 ; **3**, question 29.
21. Quincke. — *Pogg. Ann.*, 1866, **127**, 1.
22. P. Rouard. — *Ann. Phys.*, Fr., 1937, 7, 319.
23. H. Schopper. — *Zeits. f. Phys.*, Dtsch., 1952, **132**, 146.
24. R. S. Sennett et G. D. Scott. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 203.
25. A. Vasicek. — *J. Phys. Radium*, Fr., 1950, **11**, 342.
26. A. Vasicek. — *Phys. Rev.*, U. S. A., 1940, **57**, 925.
27. A. Vasicek. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **37**, 145.
28. Von Ardenne. — *Ztsch. Angew. Phot.*, 1941, **3**, 13.

# SUR LE MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE A PHOTOÉMISSION [1]

Par Eugène-Louis HUGUENIN

## SOMMAIRE



[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Pari[s] pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue [le] 19 juin 1956.

## INTRODUCTION

Le microscope électronique à émission thermique s'est avéré être un instrument de choix pour l'étude des métaux entre 800° et 2 000° : on peut réaliser des observations à des températures variables et suivre les transformations de la structure de l'objet. Mais il ne permet pas l'observation des métaux à point de fusion bas (Ag, Cu, Zn, etc.) et ceux dont l'extrême oxydabilité rend les manipulations difficiles (cas de l'uranium et du zirconium).

Le microscope optique, à platine froide ou chauffante, ne peut cependant pas étudier directement les propriétés électroniques des surfaces observées : par exemple étude du seuil, de l'émission électronique en fonction de l'orientation des faces cristallines, etc.

Des microscopes électroniques, basés sur un processus différent de l'émission, ont été réalisés dans le but de permettre des observations à des températures plus basses. On peut par exemple, comme Ch. Fert (10), observer directement la surface de l'objet à partir des électrons qu'elle réfléchit ; Möllenstedt (29) et Septier (36) utilisent l'émission secondaire sous l'effet d'un bombardement d'ions gazeux ; Mahl et Pohl (27) ont formé l'image d'une surface émettant des électrons sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet.

Nous avons repris les travaux de ces derniers auteurs dont les

recherches n'avaient conduit à des résultats positifs que dans le cas bien particulier du plâtine et du nickel, et ce grâce à un traitement thermique dont l'emploi ne peut être généralisé.

Le but de notre travail a été tout d'abord de résoudre les problèmes relatifs à l'émission photoélectrique, et ensuite d'observer les structures cristallines avec un contraste dû à la différence d'orientation des faces. Nous avons étudié l'influence de plusieurs traitements sur l'émission photoélectrique et avons particulièrement insisté sur le décapage par bombardement ionique dont l'emploi, connu depuis fort longtemps, commence seulement à se généraliser en microscopie électronique.

Après avoir rappelé certaines lois théoriques et expérimentales sur l'émission photoélectrique, nous décrirons le microscope à photoémission, et exposerons les différents traitements essayés en vue d'avoir une émission contrastée.

## CHAPITRE PREMIER

### Rappel historique sur l'effet photoélectrique.

L'émission photoélectrique — émission d'électrons par la matière sous l'effet d'un rayonnement lumineux — a lieu dans une mince couche superficielle de quelques dizaines d'Angströms. L'état des surfaces aura donc une grande influence et, en particulier, comme l'avait noté Underwood (42) « le problème d'obtenir une surface propre, dégazée est une des plus grandes difficultés rencontrées dans n'importe quelle manipulation destinée à révéler les propriétés intrinsèques de la substance donnée ». De ceci découlent les différences rencontrées dans les résultats donnés par les auteurs, par exemple pour la valeur des seuils d'émission (Certains auteurs vont jusqu'à faire dégazer les échantillons pendant 2 500 heures (9) en vue de préciser la valeur du seuil !)

**Lois fondamentales de la photoémission** (2). — Un certain nombre de lois fondamentales régissent l'effet photoélectrique.

« Le nombre d'électrons émis par une surface éclairée en lumière monochromatique est proportionnel à l'énergie qu'elle reçoit. »

Comme la tension d'accélération du microscope est suffisamment élevée (25 000 V), tous les électrons émis sont recueillis.

Le faisceau lumineux transporte l'énergie W mais une partie $w$ est absorbée et contribue réellement à l'émission ; le reste est réfléchi ou diffusé.

On peut définir :

— l'émission photoélectrique : $\sigma_\lambda = \frac{i}{W} = \frac{ne}{W} \frac{\text{amp}}{\text{watt}}$ ;

— le pouvoir émissif : $\rho_\lambda = \frac{i}{w} = \frac{ne}{w}$.

Ces deux grandeurs définissent le métal. En général, l'émission est faible, avec $\sigma_\lambda \# 10^{-3} \frac{\text{amp}}{\text{watt}}$.

Le pouvoir émissif $\rho_\lambda$ ne dépend que de la longueur d'onde $\lambda$ et est indépendant de l'incidence et de la polarisation de la lumière (effet photoémissif normal). L'effet photoélectrique sélectif ($\rho_\lambda$ dépendant de la polarisation) ne se rencontre qu'avec les métaux alcalins.

Le calcul de l'énergie absorbée $w$ est analogue à celui de l'absorption des ondes radioélectriques ; en désignant par :

$n$ ... indice de réfraction,
$k$ ... indice d'absorption,
$i$ ... incidence,

on obtient :

$$w_\perp = \frac{4n \cos i}{n^2(1 + k^2) + 2n \cos i + \cos^2 i} W$$

$$w_{\parallel} = \frac{4n \cos i}{n^2(1 + k^2) \cos^2 i + 2n \cos i + 1} W.$$

***Distribution spatiale.*** — La distribution spatiale est indépendante de l'incidence et de l'état de polarisation de la lumière. Elle suit la loi de *Lambert*. Le nombre des électrons émis par unité d'angle solide $d\omega$ dans la direction $\varphi$ avec la normale est :

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{N_0}{2\pi} \cos \varphi.$$

Cette loi est représentée par un cercle si l'on porte sur une courbe indicatrice le rayon polaire $\frac{dN}{d\omega}$ pour l'angle polaire $\varphi$ ; $N_0$ dépend de l'incidence et de la polarisation.

***Energie des électrons.*** — Les électrons quittent le métal avec des vitesses de 0 à $V_{max}$ volt (fig. 1). Le plus grand nombre d'entre eux ont la vitesse $\Phi_0 = 0,4\ V_{max}$. La valeur de la vitesse limite $V_{max}$ nous est donnée par la loi d'Einstein $1/2\ mV^2_{max} = h(\nu - \nu_0)$ :

$h$ ... constante de Planck,
$\nu$ ... fréquence de la lumière,
$\nu_0$ ... seuil de l'émission.

La valeur du seuil photoélectrique est voisine de celle du seuil thermo-lectronique.

La valeur $\nu_0$ est donnée en général pour un échantillon polycristallin. C'est une *valeur moyenne*. Mais nous pouvons attribuer à chaque face cristalline une valeur légèrement différente du seuil moyen $\nu_0$ (8), (25), (42).

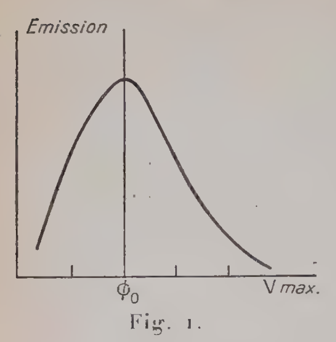


Fig. 1.

**Données expérimentales. — *Pureté de l'échantillon.*** — L'état de surface a une importance fondamentale. Le problème de la propreté de l'échantillon a été envisagé par les chercheurs qui indiquent différents procédés pour avoir un métal propre, suffisamment pur, par exemple par distillation sous vide, ou en faisant une évaporation. Nous préciserons plus loin l'influence de certains traitements sur l'émissivité.

En dehors de l'influence de l'état de propreté de la surface, l'émission photoélectrique sera très sensible à la présence de gaz occlus.

***Influence des gaz.*** — L'influence des gaz est assez complexe. Pour certains métaux, le dégazage augmente la sensibilité photoélectrique tandis que pour d'autres, la sensibilité décroît (12).

Les travaux réalisés dans ce domaine (7), (22) ont conduit au résultat suivant : un gaz électropositif ($H_2$) a une influence soit nulle, soit favorable, tandis qu'un gaz électronégatif ($O_2$) a une influence soit nulle, soit défavorable (tout au moins sur les métaux non alcalins). Un gaz rare est inactif. Une décharge dans de l'hydrogène à basse pression augmente en général la sensibilité photoélectrique (sauf avec les métaux alcalins lorsqu'il y a formation d'hydrure) : Nottingham (30) trouve que la sensibilité peut être accrue dans un rapport de 1 à 40 dans certains cas. Mais il y a beaucoup de précautions expérimentales à prendre pour réaliser une décharge efficace, en particulier la présence de vapeurs organiques dans l'enceinte de l'appareil modifie les résultats.

L'influence de l'oxygène sur le seuil photoélectrique a été étudiée par Rentschler et Henry (32) : lorsque l'oxygène réagit avec le métal, on constate un déplacement du seuil :

— vers les longueurs d'ondes inférieures pour le titane, zirconium, argent, fer, nickel ;

— vers les longueurs d'ondes supérieures pour le thorium, baryum, uranium, calcium, cæsium.

L'oxygène est présent dans le « vide » de l'appareil, à l'état de couches adsorbées sur les parois métalliques ; il peut être libéré pendant un traitement thermique ou sous l'effet d'un bombardement d'électrons, et peut réagir avec l'échantillon.

Remarques. — 1) *Fatigue photoélectrique.* — On constate en général que la sensibilité d'un échantillon va en décroissant dans le temps, surtout si la surface a été préalablement décapée sous vide. Cette « fatigue » photoélectrique peut être attribuée à une oxydation (23), à la présence de gaz occlus (1), à une contamination due à l'ionisation de vapeur de mercure ou de vapeurs organiques lourdes (dont le seuil est $\leqslant$ 2 000 Å), ou à une réaction chimique entre le métal et les gaz résiduels, réaction accélérée par un éclairement ultra-violet intense.

2) L'air peut avoir dans certains cas une influence heureuse. Après une rentrée d'air sur un échantillon dégazé, on observe une adsorption sélective qui accroît le contraste des images obtenues au microscope électronique à photoémission (14).

3) L'effet photoélectrique sélectif, présenté par les métaux alcalins purs, est attribué selon certains auteurs à la présence d'une couche de gaz adsorbés (7).

***Influence de la température.*** — La température n'a théoriquement aucune influence sur l'émission photoélectrique. Cependant, expérimentalement, on constate dans le cas du platine par exemple, une nette

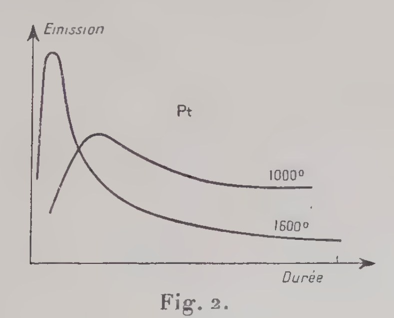



Fig. 2.

augmentation de l'émission au début du chauffage puis une décroissance asymptotique et la valeur finale du courant est inférieure à celle du début : l'élévation de la température, en chassant les gaz occlus, a réduit la sensibilité (fig. 2).

L'action est donc indirecte, et le résultat du chauffage dépendra de la nature du gaz présent.

**Conclusion.** — L'émission photoélectrique dépend d'une manière extrêmement sensible d'un grand nombre de facteurs dont l'action complexe et souvent mal connue conduit à des résultats irreproductibles et imprévisibles. Chaque technique donne une valeur différente du seuil du métal. On se reportera par exemple aux résultats de Friedrich et Schulze (13) qui ont étudié de nombreux métaux (dégazés) dans des conditions identiques.

## CHAPITRE II

### Problème de l'éclairement de l'objet.

Le montage optique comprendra deux parties, d'une part, la lampe avec éventuellement un système de filtrage et de polarisation, et d'autre part, le système de concentration et de focalisation du flux sur l'objet.

**Choix de la source.** — La source idéale est une lampe *ponctuelle* (pour faciliter la focalisation), très puissante (de l'ordre de 500 W), ayant un spectre très étalé, suivie d'un système de filtrage à fréquence de coupure réglable.

La nécessité d'avoir une puissance lumineuse importante sur l'échantillon s'impose. La densité du courant tombant sur l'écran fluorescent doit avoir une valeur supérieure à $10^{-11}$ A : pour un grandissement direct de 100 à 200, il faut une émission de $10^{-7}$ A/cm² à $10^{-6}$ A/cm². Nous devons donc rechercher une lampe à rayonnement ultra-violet très puissante car le rendement photoélectrique est faible ($\sigma_\lambda \# 10^{-3}$ A/W).

Par ailleurs, il est intéressant d'avoir un spectre lumineux étalé, traversant un système de filtrage convenable, car les métaux que nous allons utiliser ont un seuil d'émission entre 2500 Å et 4500 Å. Une étude ultérieure sur la résolution de l'objectif montrera l'intérêt d'avoir une longueur d'onde voisine du seuil.

Malheureusement, une lampe présentant les caractéristiques demandées n'existe pas. De plus, l'emploi de filtres (avec liquides organiques) s'avère très délicat, car ils devraient absorber une grande partie de l'énergie lumineuse rayonnée. Nous verrons plus loin que nous pourrons nous dispenser, dans une certaine mesure, d'employer des filtres (en tenant compte du spectre lumineux de la lampe choisie et de la sensibilité spectrale de l'échantillon).

Les sources à rayonnement ultra-violet que l'on rencontre habituellement dans les laboratoires sont des arcs ou des lampes à vapeur de mercure à basse et à haute pression.

***Emploi d'un arc.*** — L'emploi d'un arc au fer avait été envisagé, mais les projections de particules métalliques en fusion rendent difficile un recueillement maximum du flux lumineux émis.

***Emploi d'une lampe à vapeur de mercure à basse pression.*** — La plus grande partie de l'énergie (95 p. 100) est rayonnée par la raie 2 537 Å; la puissance rayonnée est environ le quart de la puissance consommée

par la lampe elle-même (lampe Gallois). Le rendement lumineux d'une telle lampe est donc excellent.

Cependant elle présente l'inconvénient majeur suivant : c'est une lampe filiforme, absorbant environ 43 W par mètre de tube. La concentration de flux lumineux émis est donc difficile, et l'image de la source sera un trait, recouvrant partiellement l'échantillon photo-émissif. Même en donnant à cette lampe une forme spéciale, en spirale

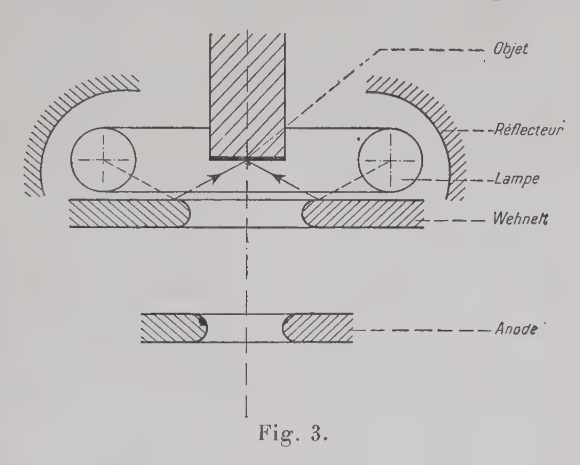



Fig. 3.

(lampe Gallois : modèle n° 143-100), il est difficile de recueillir le maximum de flux.

Nous avons pensé réaliser le montage représenté sur la figure 3 en plaçant quelques spires d'une telle lampe autour de l'objet, donc dans l'enceinte du microscope. Mais ce montage présente de grandes difficultés de réalisation, en ce qui concerne l'isolement haute tension, l'évacuation des calories, le recueillement du flux lumineux, etc. De plus l'objet devient difficilement accessible pour des traitements sous vide (vaporisation de baryum, par exemple).

***Emploi d'une lampe à haute pression de mercure.*** — Le rendement est très mauvais car la plus grande partie de l'énergie est rayonnée dans le spectre visible. Cependant, ce type de lampe présente l'avantage de condenser une *énergie considérable* dans un arc de dimensions souvent très réduites ; cet avantage joint à la commodité d'emploi, nous l'a fait adopter.

**Description du montage avec une lampe à haute pression de mercure.** — On trouve dans le commerce deux lampes à haute pression de mercure, toutes deux absorbant 500 W et ayant un spectre sensiblement identique : « SP 500 » (Philips) et « HB 500 » (Osram).

***Montage avec la lampe « SP 500 ».*** — Les caractéristiques de la lampe « SP 500 » à rayonnement dirigé, sont les suivantes :

— Flux lumineux : 15 000 lumens (dans un cône d'angle 80°).
— Puissance rayonnée par la raie 3 650 Å : environ 10 W.

Le rayonnement dirigé est réalisé par un réflecteur incorporé à la lampe. Le faible encombrement de l'ensemble facilite les manipulations. Malgré le mauvais rendement lumineux, l'énergie transportée par le rayonnement ultra-violet reste importante : le débit mesuré pour un échantillon de zinc est 2 μA/cm² ; ceci correspond à un temps de

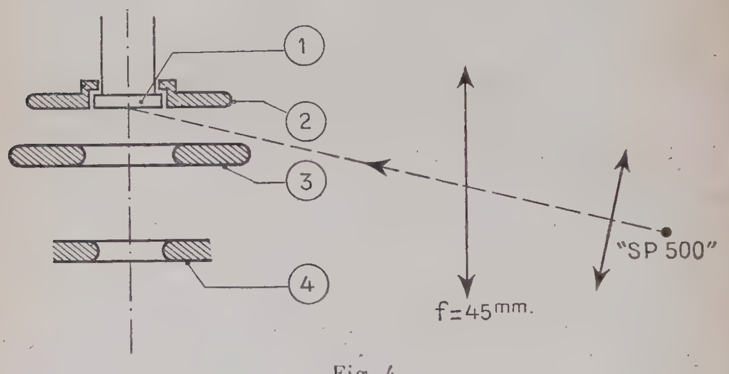



Fig. 4.

1. Objet.
2. Anneau de garde.
3. Wehnelt.
4. Anode.
Angle d'incidence # 75°.

pose de deux secondes environ pour un grandissement de 60 (film Guilleminot « collodium n° 4 »).

Le montage que nous avons utilisé au cours de la plupart de nos expériences est représenté sur la figure 4. Il est évidemment extrêmement simple, mais cette simplicité laisse une grande latitude d'action quand on fait, au niveau de l'objet (ou sous l'objectif), des modifications qui, par contre, auraient été difficilement réalisables dans le cas du montage proposé pour la lampe « HB 500 ».

Sans prendre de précautions spéciales pour l'optique ultra-violet, nous pouvons ainsi faire des vaporisations de baryum ou bombarder avec des ions lourds (argon ou mercure) l'échantillon avant son observation. En effet, les manipulations que nous ferons plus tard montreront qu'il est indispensable d'utiliser un canon à ions qui a l'inconvénient de contaminer les objets situés en dehors de l'axe de bombardement. Il faudra donc tenir compte de ces conditions expéri-

mentales dans la réalisation d'un montage plus perfectionné comme celui que nous proposons ci-dessous.

***Montage avec la lampe « HB 500 ».*** — La lampe « HB 500 », dont les caractéristiques lumineuses sont voisines de celles de la lampe « SP 500 » (flux lumineux 21 500 lumens, puissance rayonnée par la raie 3 650 Å : environ 14 W dans 4 π stérad.) présente l'avantage d'avoir un arc extrêmement réduit (2,3 × 4,5 mm²). L'emploi de cette lampe exige un réflecteur ; on le décentrera afin de former l'image de l'arc à côté de ce dernier. On est donc ramené à une source de 4,6 × 4,5 mm² rayonnant dans 2 π rad. La concentration en sera d'autant facilitée.

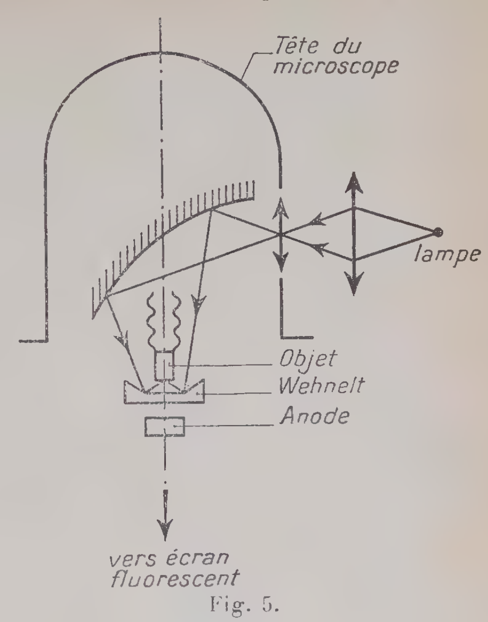


Fig. 5.

Le montage qui permettrait de concentrer le maximum de flux sur l'objet doit être réalisé avec une optique à miroirs (les deux possibilités de réalisation sont représentées sur les figures 5 et 6). Il aurait l'avantage de laisser la lampe et son réflecteur à l'extérieur du micro-

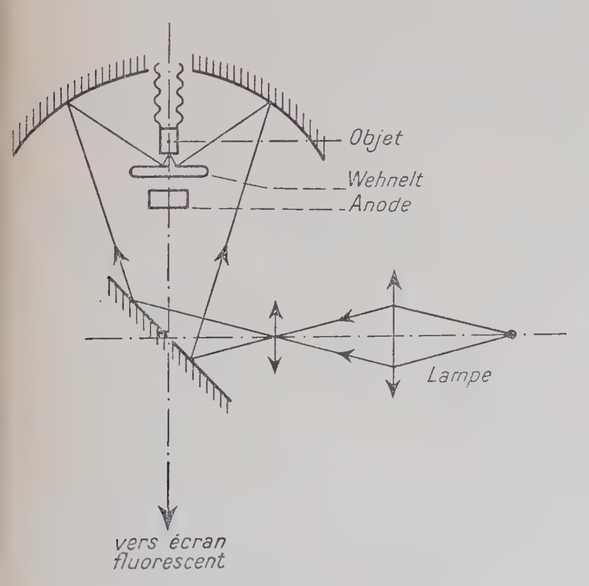


Fig. 6.

scope, ce qui faciliterait les manipulations éventuelles de filtrage e assurerait le refroidissement de la lampe. Toutefois, un tel montage présente l'inconvénient d'encombrer le corps du microscope et de gêner de ce fait l'introduction d'un canon à ions ou de tout autre montage de décapage ionique ou de vaporisation. De plus, de grandes précautions devront être prises lors des traitements sous vide pour ne pas souiller les miroirs.

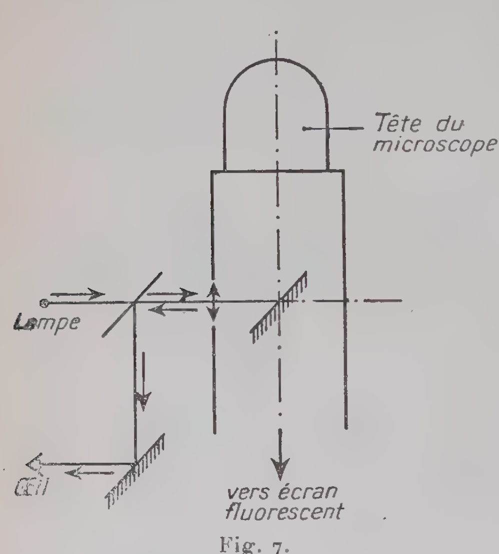



Fig. 7.

L'optique à miroir es susceptible de donner des éclairements élevés sur l'objet, ce qui est indispensable si l'on désire augmenter la résolution et le grandissement de l'objectif électrostatique à immersion (en diminuant la distance wehnelt-objet).

Les montages proposés permettent aussi d'observer optiquement et de localiser avec précision la plage photoémissive : pour cela, il suffit d'intercaler une lame semi-réfléchissante dans le trajet des rayons lumineux (fig. 7) et de réaliser aussi un microscope à la fois électronique et lumineux.

Remarque. — On trouve à l'heure actuelle des lampes à haute pression de xénon (Osram) dont la plus intéressante serait la lampe « XBO 2001 », consommant 2 kW et rayonnant un flux (dans 4 π stérad.) de 70 000 lumens. La brillance est très élevée (65 000 stilbs) car l'arc est de petites dimensions $4 \times 2$ mm². Malheureusement une partie importante de l'énergie est rayonnée dans la bande 5 000-11 000 Å.

**Lumière parasite.** — Lorsque l'on éclaire l'objet, des rayons de lumière parasite tombent sur l'écran fluorescent et voilent le film enregistreur, malgré les nombreux diaphragmes et écrans opaques. Des dépôts d'aquadag judicieusement placés ont permis de réduire la lumière dans une proportion importante mais le film était toujours voilé pendant les temps de pose élevés (de 2 minutes par exemple).

Pour éliminer entièrement cette lumière parasite, la seule solution a consisté à couder légèrement le tube du microscope (15°), l'axe électroni

que étant aussi coudé par un champ magnétique déflecteur (300 A/tours environ) (voir fig. 11). Afin d'avoir un champ constant dans une grande plage ($\Phi = 30$ mm), nous avons construit un électroaimant en U, à entrefer très large (fig. 8). L'expérience montre que ce dispositif ne déforme pour ainsi dire pas l'image : le contour d'un diaphragme ($\Phi = 10$ mm placé à 10 mm du projecteur) apparaissait très légèrement elliptique sur l'écran fluorescent. Nous avons pu réduire ce défaut en plaçant des shunts magnétiques.

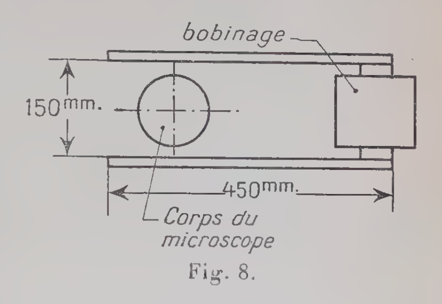


Fig. 8.

Remarque. — *Stabilité de la haute tension du microscope.*

Si V est la valeur de la haute tension, nous savons que la déviation $d$ est proportionnelle à $V^{-1/2}$. La haute tension doit être suffisamment stable afin d'éviter que l'image électronique ne se déplace. Si nous désirons faire un agrandissement optique de 4 par exemple, nous devons avoir $\Delta d \leqslant 0{,}025$ mm soit : $d \sim V^{-1/2}$ d'où :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta V}{V} \rightarrow \frac{\Delta V}{V} \# \frac{1}{2\,000} \text{ pour } d = 80 \text{ mm}.$$

La haute tension que nous utilisons est stabilisée au 1/10 000.

*N. B.* — 1) Les photographies obtenues au microscope métallographique seront précisées par « (opt.) ».

2) Les photographies électroniques correspondent à un éclairage de l'échantillon de la droite vers la gauche.

## CHAPITRE III

### Description du microscope électronique à photoémission.

C'est un microscope à émission du type électrostatique, à deux étages, dérivé du microscope à émission thermique du Laboratoire de Radio-Electricité. Le grandissement maximum direct est 200. La haute tension peut être réglée de 15 000 à 30 000 V ; habituellement, elle est maintenue à 25 000 V.

Une pompe à palette « Duopal BL 14 » (C. G. R.) et une pompe à

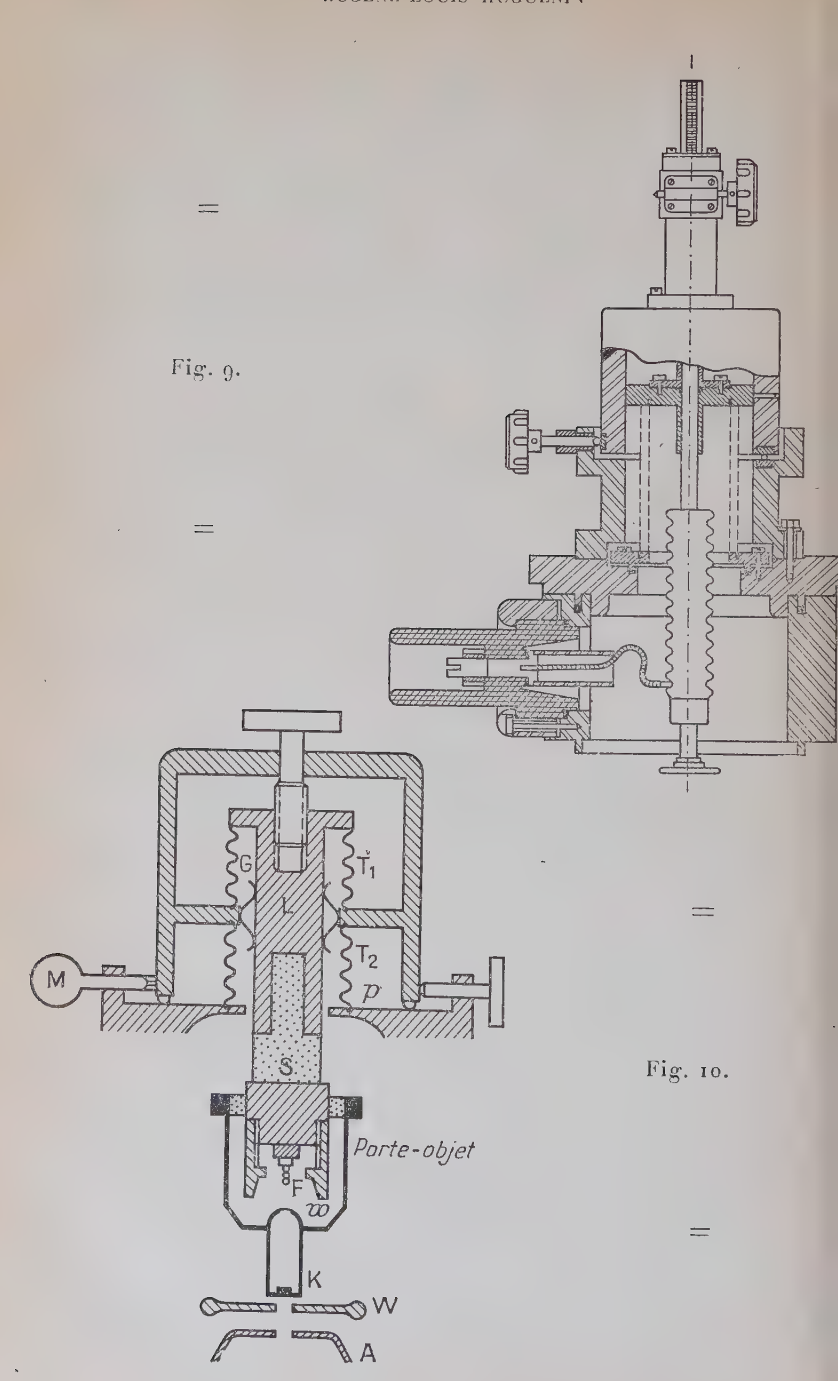



Fig. 9.

Fig. 10.

condensation de mercure « Normavap 60 » (C. G. R.) assurent un vide de $10^{-4}$ à $10^{-5}$ mm de mercure.

La figure 11 représente le schéma général de l'appareil utilisé.

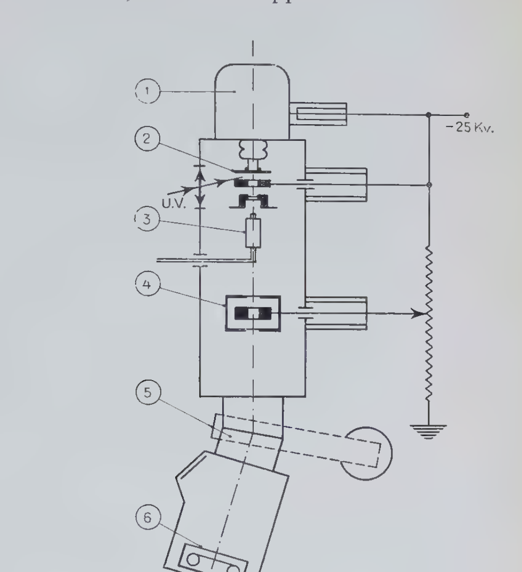



Fig. 11.

1. Tête du microscope.
2. Objectif.
3. Canon à ions.
4. Projecteur.
5. Déviation magnétique.
6. Ecran fl. et caméra.

**Tête du microscope.** — Nous nous sommes servi de deux têtes : celle représentée sur la figure 9 est dotée d'un dispositif à crémaillère qui permet une course verticale de l'objet de 60 mm environ. Ce déplacement important est indispensable si nous voulons amener sous l'objet un canon à ions ou un tube de pulvérisation cathodique destinés à décaper, dans l'enceinte même du microscope, l'échantillon avant observation. Pour traiter thermiquement l'échantillon, nous avons été amenés à utiliser par la suite une tête analogue à celle du microscope à émission thermique (fig. 10).

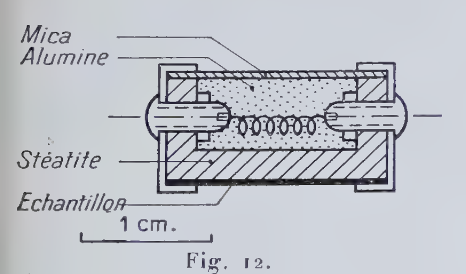



Fig. 12.

Le chauffage de l'échantillon peut être fait de deux manières : soit par bombardement électronique (fig. 10), soit par contact direct avec un petit four en stéatite (fig. 12).

**Objectif** (fig. 13). — La partie essentielle du microscope à émission est l'objectif (37) dont nous rappelons brièvement le principe. Les fonctions focalisation et accélération des électrons sont assurées simultanément. Les électrons quittent la cathode sous un angle compris entre et 90° et avec une vitesse $\Phi_0$ de 0,1 à quelques électrons-volts (cas de

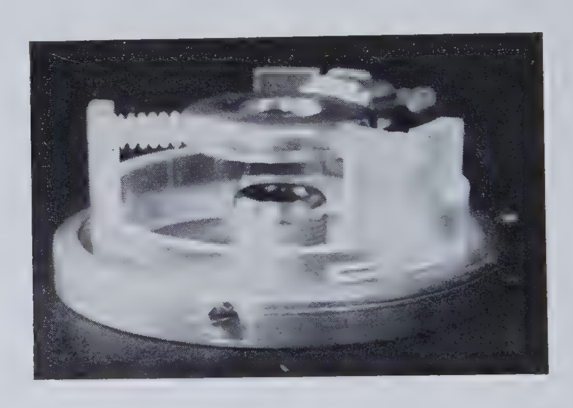


Fig. I. — Objectif du microscope à photoémission.

On remarquera la forme particulière du support isolant du wehnelt : on a réalisé un montage très aéré afin d'améliorer la tenue en tension de l'objectif (régulièrement souillé pendant le décapage ionique : voir page 244).

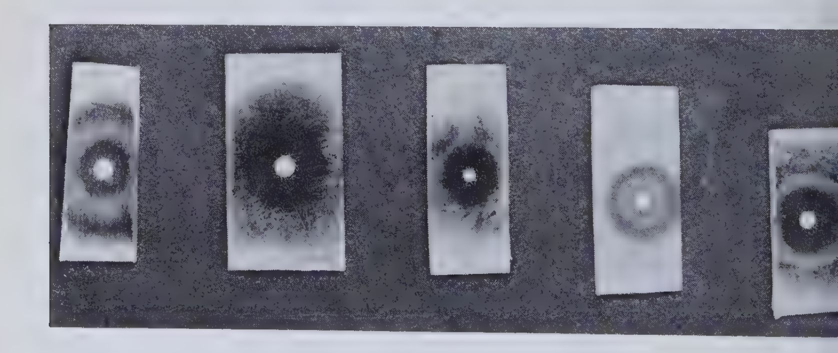


Fig. II. — Aspect général des échantillons soumis à un bombardement ionique

La zone de contamination a un aspect différent suivant l'état de polissage de la surface (voir p. 239).

photo-électrons). Le plan image est défini par l'intersection de l'axe optique et du rayon issu du centre de la cathode tangentiellement, avec la vitesse $\Phi_0$.

***Calcul de l'objectif.*** — Le calcul a été fait d'après les travaux de Septier (37) sur l'objectif à immersion. Nous nous sommes imposé comme condition : avoir une distance objet-wehnelt de l'ordre du centimètre afin de faciliter l'éclairement de l'objet.

Il s'ensuit que ce sera un objectif à gros trous, de faible grandissement (nécessité de le faire suivre par un projecteur) et de faible résolution.



Fig. 13.

Principe du calcul. — On applique la méthode de « superposition » pour le calcul de l'objectif : on détermine la répartition du potentiel sur l'axe en coordonnées cylindriques ($z$, $r$) d'après la formule :

$$\Phi(z) = 1/\pi c[(z+\beta)\,\text{Arc tg}\,(z+\beta)/R_2 - (z+\alpha)\,\text{Arc tg}\,(z+\alpha)/R_1 + (z-\alpha)\,\text{Arc tg}\,(z-\alpha)/R_1 - (z-\beta)\,\text{Arc tg}\,(z-\beta)/R_2],$$

avec : $\alpha = a + b$, $\beta = a + b + c$.

On détermine ensuite la trajectoire $r_z$ d'un électron issu tangentiellement à la cathode, avec une vitesse $\Phi_0 = 0{,}7$ eV. Si cette trajectoire coupe l'axe à la distance 250 mm (distance objectif-projecteur), la géométrie est adoptée.

Résultats. — Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêté au résultat suivant :

| | | |
|---|---|---|
| $R_1 = 7{,}5$ mm | $R_2 = 5$ mm | |
| $a = 6$ mm | $b = 3{,}5$ mm | $c = 12$ mm. |

Les résultats sont représentés sur la figure 14.

Pour une valeur différente de $\Phi_0$, il suffit de faire varier très légèrement $a$ pour que la trajectoire électronique coupe l'axe à nouveau à 250 mm.

Le champ $E_0$, à la surface de la cathode, donné par la formule :

$$E_0 = 2/\pi c.[(\beta/R_2)/[1 + (\beta/R_2)^2] - (\alpha/R_1)/[1 + (\alpha/R_1)^2] + \text{Arc tg}\,\beta/R_2 - \text{Arc tg}\,\alpha/R_1]$$

a pour valeur $E_0 = 2\,400$ V/cm (pour une haute tension $V = 25\,000$ V)
Le grandissement de l'objectif est 30 sur un écran situé à 75 cm.

Remarque. — Devant l'importance des distances inter-électrodes, est nécessaire de mettre un anneau de garde autour de l'extrémité d porte-objet.

Nous avons supposé implicitement dans nos calculs que le wehnel est au même potentiel que la cathode.

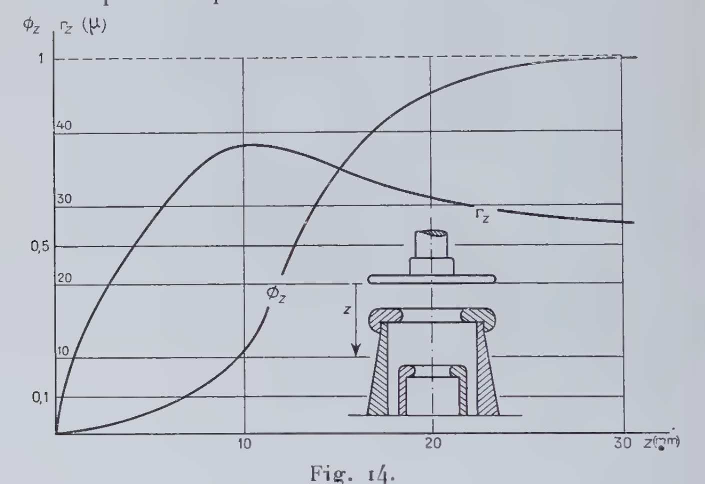



Fig. 14.

***Etude de la résolution de l'objectif.*** — Le pouvoir de résolution de l'objectif à immersion est donné par la formule $\delta \# \Phi_0 \, E_0$, $E_0$ étant champ extracteur et $\Phi_0$ la vitesse moyenne d'émission des phot électrons :

$$\Phi_0 = 0{,}4 \ V_{max} = 0{,}4 \frac{h}{e} (\nu - \nu_0) = 0{,}4 \frac{hc}{e} \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0^2} .$$

| $V_{max}$ | $\Phi_0$ | $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0^2}$ | $\delta(\mu)$ | Grandissement utile approx. |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 2 | $4 \ .10^{-4}$ | 8,3 | 10 |
| 1,75 | 0,7 | $1{,}4.10^{-4}$ | 3 | 35 |
| 1,25 | 0,5 | $10^{-4}$ | 2,1 | 50 |
| 0,25 | 0,1 | $0{,}2.10^{-4}$ | 0,4 | 250 |

Ce tableau montre l'intérêt de fonctionner au voisinage du se d'émission $\nu_0$.

La source ultra-violette utilisée n'étant pas monochromatique, la vitesse $\Phi_0$ volt doit être déterminée pour chaque type d'objet, en tenant compte à la fois du spectre de la lampe et de la sensibilité spectrale de l'objet. Dans le cas du zinc par exemple, nous voyons que c'est la raie 2 750 Å qui contribue en grande partie à l'émission. Nous avons donc $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0^2} \# 0,3 . 10^{-4}$ et un grandissement possible voisin de 200.

La figure 15 représente de fines rayures faites sur une surface de

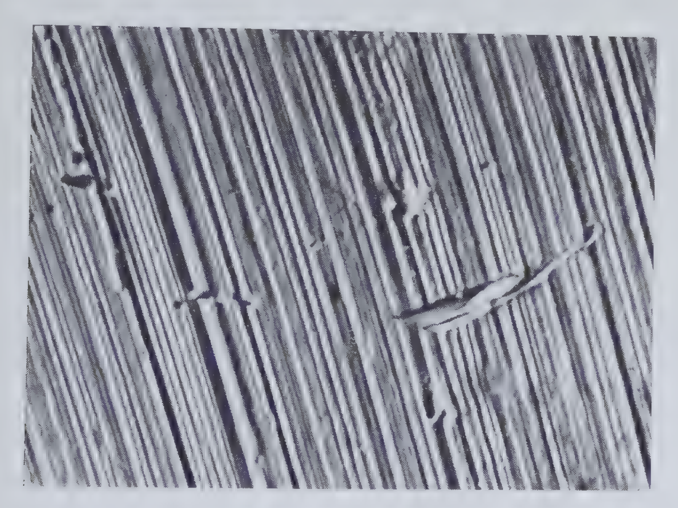


Fig. 15 (× 150).

platine. Le grandissement obtenu (× 150) confirme nos prévisions sur la qualité de l'objectif. Toutes nos images ne présentent pas une résolution aussi bonne. Cela tient en particulier au fait que l'objectif est régulièrement souillé par le canon à ions (voir plus loin), provoquant les claquages, des phénomènes de charges d'isolants, etc., qui réduisent onsidérablement la qualité des images.

Le pouvoir de résolution varie d'un échantillon à l'autre en même emps que le seuil, et dépend dans une certaine mesure des traitements ubis par l'échantillon qui agissent précisément sur le seuil (oxydation, mpuretés, etc.). Un calcul précis n'a donc pas une grande valeur en oi car la vitesse $\Phi_0$ est mal connue.

**Étude du projecteur.** — Nous avons vu que l'objectif adopté a un randissement de 30. Pour obtenir un grandissement direct de oo environ — ce qui est possible quand l'échantillon est très photomissif — nous devons utiliser une deuxième lentille dite de projection.

C'est une lentille à trois électrodes à gros trous, l'électrode centrale étant très épaisse (fig. 16). Nous avons déterminé les différents paramètres afin d'avoir un grandissement d'une dizaine de fois. Le calcul a été fait d'après les abaques de Septier (non publiés) et de Lippert et Pohlit (26).

La géométrie adoptée nous donne, quand l'électrode centrale est reliée au potentiel de la cathode, une distance focale de $f \# 20$ mm d'où un grandissement 25 (sur l'écran à 500 mm du projecteur).

Un diaphragme de 6 mm a été placé à 2 cm au-dessus de la lentille

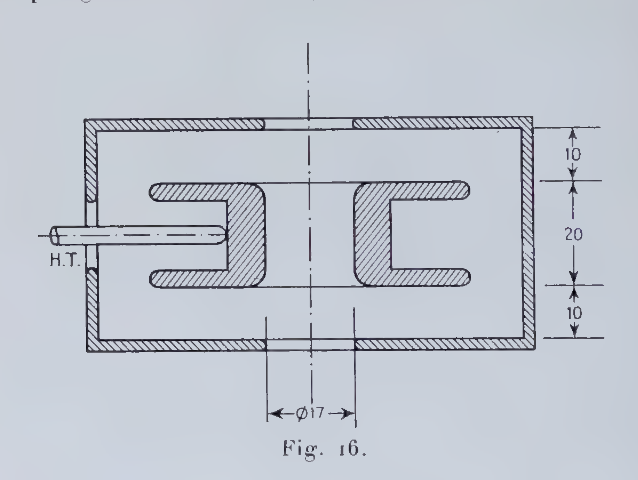


Fig. 16.

en dehors du champ, afin de supprimer les rayons d'un ordre supérieur passant trop près des électrodes.

Ce diaphragme a aussi l'avantage de réduire la lumière parasite ultra-violette.

## CHAPITRE IV

### Etude de l'émission.

**Origine des images photoélectriques.** — L'émission photoélectrique ayant lieu dans une mince couche superficielle (de l'ordre de 10 Å), les images que l'on observera refléteront fidèlement l'état de la surface de l'échantillon. Le contraste a une origine analogue à celle du contraste en microscopie par émission thermique.

***Observation du relief.*** — Le relief de la surface, rayures de polissage, joints de grain, poussières, etc., est facilement observable avec cet appareil (fig. 17).

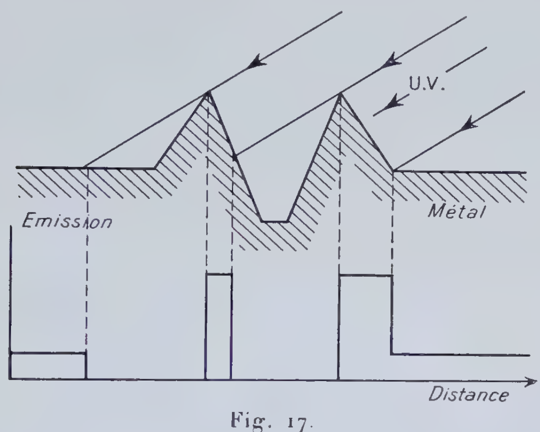



Fig. 17.

L'énergie lumineuse absorbée variant avec le profil de la surface, l'émission sera maximum sur les zones éclairées sous l'incidence normale (flux maximum). A ce phénomène, vient s'ajouter, dans le cas d'un éclairage sous incidence oblique, un effet d'ombrage, certaines zones ne recevant aucune énergie. On peut ainsi calculer la hauteur des aspérités en mesurant l'ombre.

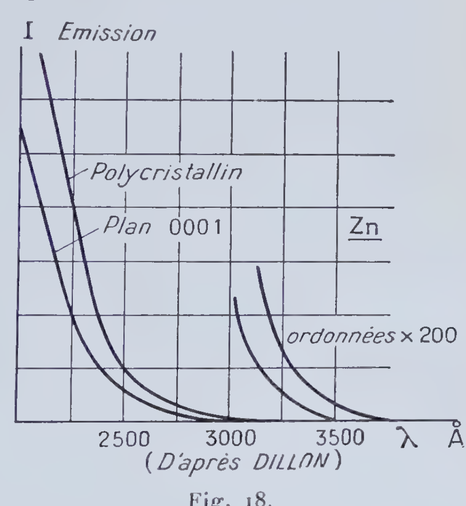



Fig. 18.

Par ailleurs, les reliefs, en perturbant la répartition du potentiel au voisinage de la cathode, jouent le rôle de lentille convergente ou divergente. Cet astigmatisme local, dont la valeur dépend de la mise au point, crée un pseudo-contraste.

***Observation du contraste cristallin.*** — Les travaux de Dillon, Linder et Underwood sur des monocristaux de zinc et de cuivre, et plus récemment de Farnsworth et Winch (9) sur l'argent, ont montré que l'émis-

sion photoélectrique dépendait de l'orientation des faces cristallines : chaque face a un seuil, différent du seuil moyen de l'échantillon polycristallin (fig. 18).

Si la surface de l'échantillon polycristallin n'est pas recouverte par une couche amorphe uniformément émissive au relief près, on a une émission différente suivant les faces cristallines et une image contrastée apparaît. Ce contraste d'origine cristalline peut d'ailleurs être accentué, comme en émission thermique, par l'adsorption sélective de gaz (14) ou d'un activant (baryum).

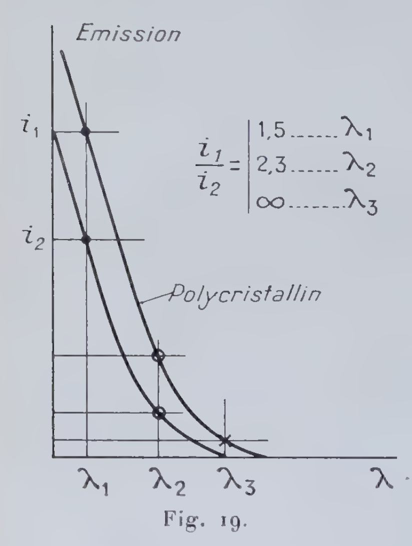


Fig. 19.

L'examen des courbes de sensibilité spectrale montre que le contraste (rapport entre 2 émissions) va dépendre de la position de la raie émettrice (fig. 19). Pour les petites longueurs d'onde, le rapport est faible et le contraste aura pratiquement disparu. On retrouve un phénomène analogue en microscopie par émission thermique, où l'on constate la disparition du contraste pour un chauffage trop poussé. Très près du seuil, le rapport d'émissivité est grand, mais l'émission étant très faible, il y aura une sous-exposition de l'écran fluorescent et du film et il sera difficile d'apprécier le contraste (comme pendant l'émission thermique pour les faibles chauffages).

Le meilleur contraste serait donc obtenu pour une longueur d'onde intermédiaire entre le seuil (moyen) et les courtes longueurs d'onde.

Remarque I. — Le problème du filtrage est donc le suivant : nous devons opérer au voisinage du seuil d'émission afin d'augmenter la résolution, mais aussi choisir une longueur d'onde particulière afin d'accentuer le contraste, tout en ayant dans les deux cas une émission générale suffisante. Un compromis devra être adopté.

II. — En nous référant aux formules donnant l'énergie lumineuse absorbée $w$, nous pouvons attribuer à chaque face cristalline des coefficients de réfraction et d'absorption différents de ceux de l'échantillon polycristallin.

Le contraste cristallin dépend de la position du seuil d'émission mais aussi de ces coefficients lumineux qui conduisent à une absorption non uniforme de l'énergie lumineuse envoyée sur la surface. Ce phéno-

mène ne se rencontre pas en microscopie par émission thermique où le chauffage est uniforme.

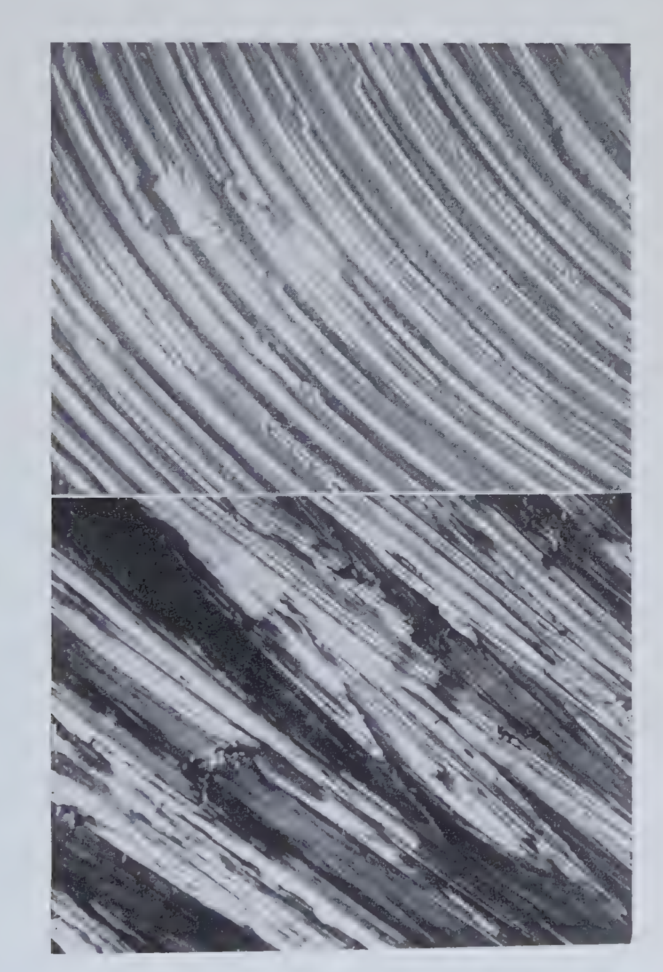


Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 20. — Surface rayée d'uranium (× 100).
Fig. 21. — Surface rayée de zinc (× 60).

**Conditions pour avoir une émission photoélectrique.** — Nous allons nous préoccuper tout d'abord d'avoir une émission photoélectrique, sans contraste cristallin, les seuls détails observés étant les aspérités de la surface. Différents traitements en vue d'avoir une surface propre, émissive, ont été essayés.

Remarque. — D'une manière générale, ce que nous appelons « bonne émission photoélectrique » correspond à des temps de pose de 1 à 10 secondes, pour un grandissement voisin de 60. Le temps de pose pour une « mauvaise » émission peut dépasser 1 minute.

***Grattage de la surface.*** — Le grattage d'une surface est un moyen simple, reproductible, pour avoir une excellente émission. Il peut être effectué dans l'air, avec une lame de rasoir par exemple, ou mieux dans le vide de l'appareil avec une meule (28) ou un couteau, ce dernier procédé ayant l'avantage de renouveler la surface avant chaque expérience, en réduisant la formation d'oxyde et de gaz adsorbés.

Malheureusement, c'est une technique que nous ne pouvons utiliser car elle détruit la surface de l'échantillon en faisant apparaître de profondes rayures (fig. 20 et 21). Cependant, pour étudier l'influence de certains traitements sur l'émission (influence des solvants par exemple), nous partirons d'un échantillon gratté, que nous savons être très émissif, et nous ferons agir sur lui le traitement à essayer.

Tous les échantillons que nous avons observés par cette méthode (Zn, Ag, Au, Al, Pt, Fe, U, etc.) donnent lieu à une bonne émission, mais seules les parties rayées émettent.

***Influence des solvants.*** — Des précautions doivent être prises dans l'emploi des solvants. Un solvant impur, en s'évaporant dépose une pellicule qui arrête toute émission. Les principaux solvants que l'on trouve dans un laboratoire conduisent à des résultats différents : déposés sur des rayures fraîches de zinc, l'eau distillée, l'alcool, le benzène, le trichloréthylène, ont considérablement diminué l'émission. Par contre l'éther et l'acétone ne l'ont pas modifiée. Nous les utiliserons par la suite en nous assurant de leur pureté.

***Polissage de l'échantillon.*** — Le polissage — papiers abrasifs, puis alumine « 1 heure » et « 3 heures » — doit être suivi d'un nettoyage très énergique à l'éther ou à l'acétone. Il provoque la formation d'une couche amorphe uniformément émissive — couche de Beilby — dans laquelle subsistent des grains d'abrasifs non émissifs.

***Chauffage de l'échantillon.*** — L'échantillon peut être chauffé par un canon à électrons ou par contact, à l'aide d'un petit four en stéatite, ce dernier montage réalisant un chauffage uniforme dont la température peut être réglée graduellement jusqu'à 800° environ. L'avantage de ce dernier mode de chauffage est de permettre des rentrées d'air (rapides) sans risque de détruire le filament chauffant.

Nous avons constaté en général que l'émissivité augmente au début

du chauffage, puis diminue ; elle reprend sa valeur initiale lorsque l'échantillon est refroidi. Parfois même, une rentrée d'air rendait l'image très lumineuse. Ces observations, faites sur un échantillon de cuivre, ont été généralisées aux autres métaux (Ag, Zn, Au). Gross (14) avait déjà constaté ce phénomène pour le platine et le nickel.

Nous avons poussé le chauffage jusqu'à évaporer le métal, procédé peu recommandé car il souille le microscope dans une zone particulièrement critique (l'objectif) L'échantillon, que l'on doit laisser refroidir, présente alors une surface grêlée, et l'émission photoélectrique est bonne.

Le chauffage permet de réaliser un traitement sous vide en chassant les gaz occlus. Nous l'emploierons (voir plus loin) pour parfaire le traitement ionique.

***Attaque ionique.*** – Nous avons étudié l'influence du bombardement ionique sur l'émissivité de l'échantillon. Tout d'abord, nous avons fait une décharge à basse pression dans la tête du microscope, avec de l'air ou de l'argon (HT = 1 300 V. Débit environ 10 mA). En général les rayures fraîches faites sur une surface de zinc ou de cuivre disparaissent : la surface semble avoir été « empoisonnée » sauf dans le cas des métaux nobles.

D'après les observations faites sur le canon à ions et sur le tube à pulvérisation cathodique (voir plus loin), l'effluve tel que nous l'avons réalisé apparaît comme un moyen grossier qui risque, sinon d'oxyder, tout au moins de contaminer la surface. De toute manière, l'attaque est faible car la densité de courant sur l'objet est faible. La contamination provient des vapeurs organiques lourdes qui subsistent à l'intérieur du corps de l'appareil, malgré l'emploi d'une pompe à mercure suivie d'un piège à air liquide. Au cours de l'effluve, ces molécules organiques sont ionisées et se déposent sur l'objet, arrêtant l'émission. De plus, les électrons en tombant sur les parois du microscope, sur les isolants, libèrent les gaz occlus qui seront ionisés à leur tour.

Pour opérer dans des conditions mieux définies, dans un meilleur vide, nous avons utilisé un canon à ions à décharge gazeuse, que nous pouvons amener dans l'axe du microscope pour bombarder l'objet (qui est descendu alors au niveau du wehnelt) ; le canon est ensuite écarté de l'axe pendant l'observation de l'échantillon (voir schéma général fig. 11).

Le décapage par bombardement ionique est utilisé dans d'autres techniques, amincissement d'objet (5) ou en diffraction électronique (10), (41). Il réalise un nettoyage efficace de la surface et donne lieu dans la plupart des cas à une bonne émission photoélectrique. Nous allons étudier en détail les propriétés du canon à ions.

# CHAPITRE V

## Etude du canon à ions.

**Description. Conditions de fonctionnement.** — C'est un canon du type classique (18) : le schéma est représenté sur la figure 22.

Le diaphragme est réalisé par une pastille en molybdène percée d'un trou ($\Phi = 0,5$, 1 ou 2 mm). L'anode et la cathode doivent être centrées rigoureusement.

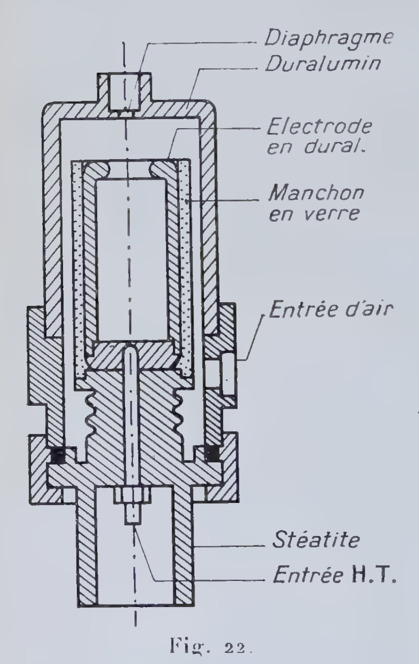



Fig. 22.

Il est indispensable de mettre un isolant en stéatite et non en plexiglas, car pendant un fonctionnement prolongé, la température du canon peut s'élever (60°) et le plexiglas se ramollir. Le canon fonctionne avec de l'argon car c'est un gaz lourd, chimiquement neutre, et dont l'état de pureté constant conduit à des résultats reproductibles. Les conditions de fonctionnement ont été déterminées expérimentalement afin d'avoir un débit suffisant sur l'objet et une pression d'entretien suffisamment basse. L'alimentation haute tension est fournie par une source à haute fréquence de télévision (25 000 V) en série avec une chaîne de résistance de 80 MΩ ; le débit normal a pour valeur 100 μA. Le courant total (ions + émission secondaire) mesuré sur l'objet est 7 μA, quelle que soit la distance canon-objet. Le faisceau d'ions a donc pour valeur 1 μA environ. Le point de fonctionnement est situé à gauche du minimum de la courbe de Paschen. La pression nécessaire à l'entretien de la décharge est donc très faible et ne détruit pratiquement pas le vide du microscope ; elle est obtenue par un robinet à fuite réglable « Edwards ». Il est donc possible de bombarder l'objet, pendant son chauffage, avec le canon à électrons.

Le diaphragme $\Phi = 1$ mm a été jugé optimum ; en effet, pour $\Phi = 2$ mm, on a une « fuite » gazeuse importante d'où une impossibilité d'allumer le filament, tandis que pour $\Phi = 0,5$ mm, le pinceau est trop fin et le bombardement faible à la distance canon-objet de 35 mm.

**Considérations théoriques.** — Les fonctions extraction et focalisation des ions sont combinées dans ce type de canon (38). La décharge est entretenue par l'émission secondaire de la cathode. Le système constitue une lentille convergente dont le foyer est sensiblement au niveau du diaphragme. Le faisceau sortant sera donc divergent, et la divergence sera encore accentuée par la charge d'espace. On peut donc prévoir que la densité sur l'axe ira en décroissant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'embouchure du canon.

Considérons l'espace canon-objet. C'est un espace de champ nul. Les ions vont ioniser par choc les molécules des gaz résiduels, vapeur organique en général. Ces nouveaux ions, doués d'énergie cinétique, se dirigeront la plupart vers l'objet, le recouvrant d'une pellicule organique, dont l'épaisseur, maximum sur l'axe où la probabilité de choc est maximum, ira en décroissant sur la périphérie. Mais sur l'axe, tant que la densité ionique conserve une valeur élevée, la vitesse de pulvérisation cathodique est supérieure à la vitesse de contamination, et les ions organiques seront chassés en même temps que des micro-particules de métal. Loin de l'axe la contamination l'emporte.

L'importance de la contamination augmente quand on éloigne l'objet de l'embouchure du canon, la probabilité de choc augmentant en effet avec la distance.

Le fait que des diaphragmes, placés entre le canon et l'objet, soient contaminés même si leur diamètre est supérieur au diamètre du faisceau ionique montre que la formation d'une pellicule de contamination est liée à un phénomène de diffusion. Les conditions électriques de fonctionnement étant les mêmes, le canon à ions, utilisé dans une enceinte vidée avec une pompe à diffusion d'huile, fait apparaître une contamination bien plus importante que dans une enceinte vidée avec une pompe à mercure : l'état de « propreté » du vide a donc une grande influence sur le résultat des expériences.

On peut encore expliquer la formation de la contamination par un phénomène d'engagement (19) ou de migration (4) à la surface de l'échantillon où le gradient de température est important.

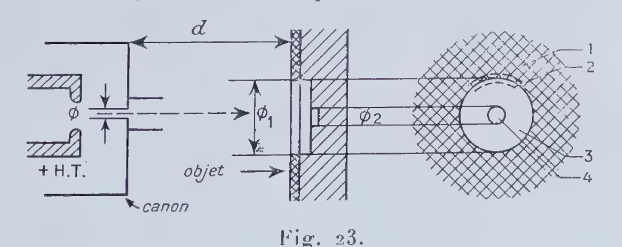



Fig. 23.

**Observations expérimentales.** — Le faisceau d'ions est étudié en plaçant une cible à des distances variables devant l'embouchure du canon (20). La figure d'impact des ions présente 4 zones (fig. 23). La

figure 24 donne la variation des diamètres en fonction de la distance canon-objet $d$.

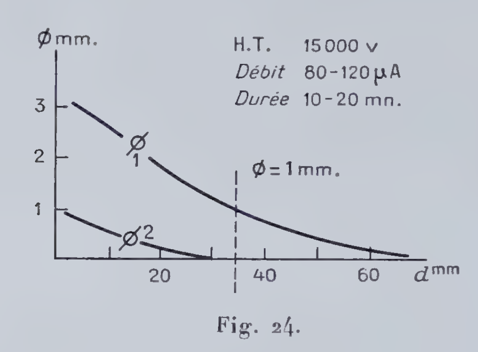



Fig. 24.

***Etude de la zone de contamination (zone I).*** — La zone I est la zone de contamination. Elle est en général de couleur brunâtre et présente parfois des anneaux colorés (franges d'interférences). La limite extérieure n'est pas définie ; à 10 mm environ du centre d'impact, la pellicule devient transparente et constitue pour le métal une couche isolante protectrice, fortement adhérente. La zone I ne donne lieu à aucune émission photoélectrique.

Remarque. — Quand nous bombardons dans les conditions normales de fonctionnement ($d = 35$ mm), la limite extérieure de la pellicule est déterminée par le wehnelt de l'objectif (qui est en même temps souillé) (fig. 29).

L'étude au diffractographe (Laboratoire de M. Trillat) montre que cette pellicule — formée sur un cristal de sel gemme pour faciliter le décollement — présente une structure totalement amorphe. Epousant le relief elle pourrait être utilisée dans une technique de réplique pour le microscope à transmission. La difficulté réside dans le fait qu'elle adhère énergiquement au métal : Möllenstedt serait parvenu à la décoller dans certains cas (29).

Examen après une semaine. — On constate que, sous la pellicule isolante, le métal n'a absolument pas changé d'aspect. Toutefois par endroits, la pellicule s'est craquelée (fig. 25).

Influence de la température. — Le résultat de l'expérience dépend de la température d'une manière marquée. Vers 300°, la pellicule de contamination commence à se décoller en formant des sortes de boursouflures qui éclatent, révélant le métal sous-jacent photoémissif.

La figure 26 montre une surface de cuivre recouverte par la pellicule de contamination. A une température supérieure, la pellicule a entière-

ment disparu. Cependant si le bombardement de l'échantillon a lieu pendant le chauffage de celui-ci, la contamination ne se dépose plus.

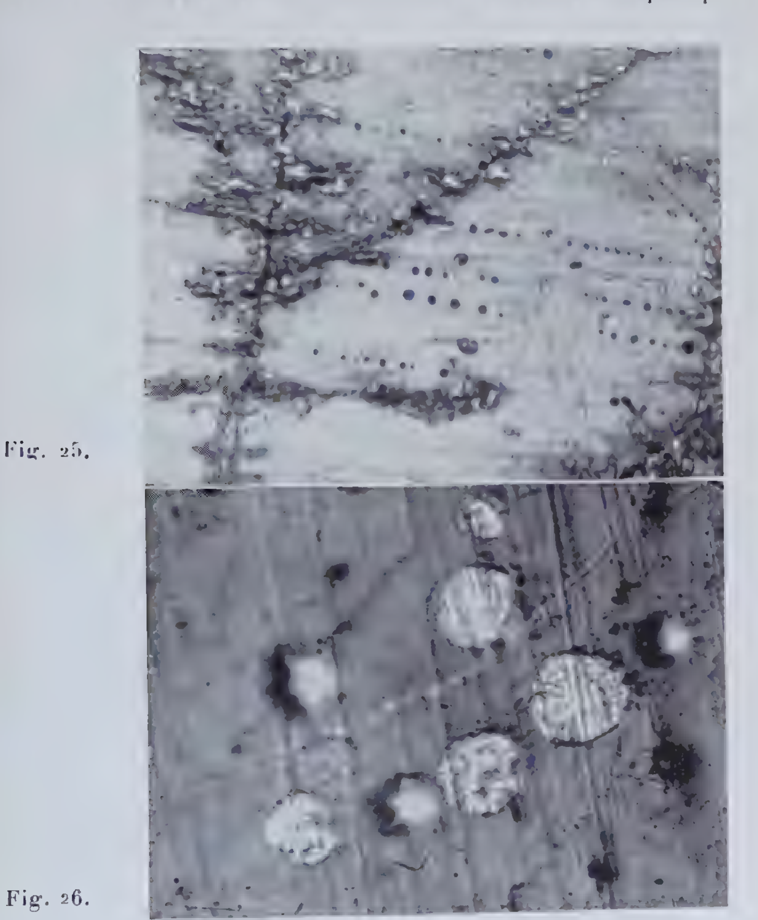



Fig. 25. — Cu (Opt.) (× 100).

Fig. 26. — Cu (Opt.) (× 100).

***Etude de la zone de transition (zone « 2 »).*** — La zone « 2 » constitue la limite intérieure de la zone précédente. Elle est en général très épaisse et présente une constitution curieuse (fig. 27).

Cette zone n'offre aucun intérêt, sauf dans le cas où le bombardement a lieu après la pulvérisation cathodique dans le tube à décharge (voir plus loin).

Remarque. — Dans certains cas, elle est fortement émissive. La figure 28 représente un échantillon de zinc poli. On distingue un anneau très émissif. Ce phénomène, observé aussi avec le nickel, semble se produire avec des échantillons très polis.

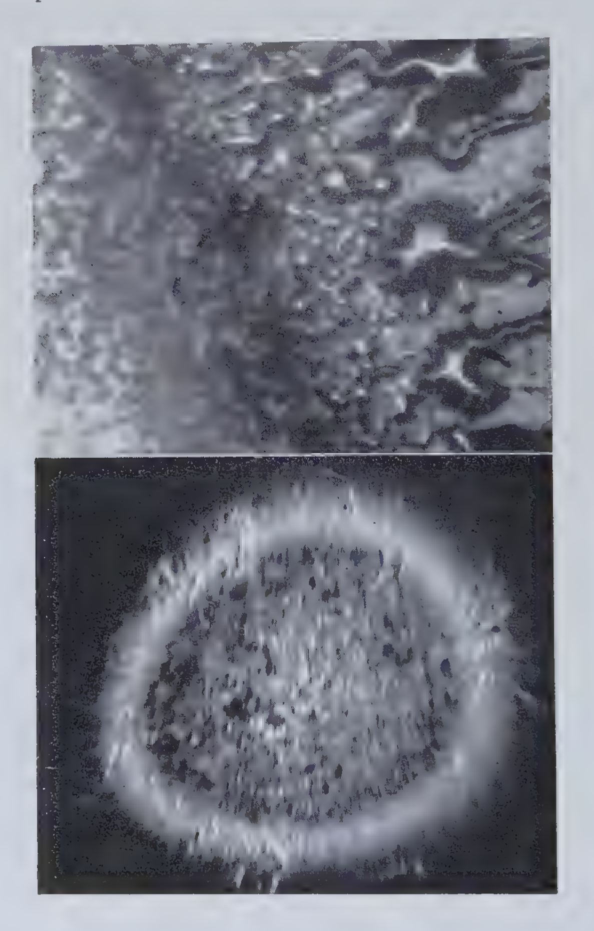


Fig. 27.

Fig. 28

Fig. 27. — Zn (Opt.) (× 90).

Fig. 28. — Zn (× 40).

***Etude des zones centrales « 3 » et « 4 ».*** — Ces zones, où la densit de courant est élevée, sont décapées (pulvérisation cathodique), surtou la zone « 4 ». Cette dernière disparaît rapidement quand $d$ aug mente : à la distance normale de fonctionnement, $d = 35$ mm, elle

entièrement disparu. Nous ne nous occuperons par la suite que de la zone « 3 ».

Etude de l'émissivité. — Dans la plupart des cas, quel que soit *l'état antérieur de propreté* de l'échantillon, la zone décapée donne lieu à une bonne émission photoélectrique. Ceci est surtout vrai pour les métaux à faible affinité chimique, comme le zinc ou l'argent. Cependant, dans le cas de l'aluminium, l'uranium, le magnésium par exemple, on constate que la zone « 3 » est contaminée : en effet, le bombardement ionique « empoisonne » les rayures très émissives faites sur ces métaux Après le bombardement, seules les crêtes des rayures, qui reçoivent le flux maximum, émettent.

Remarquons que cette diminution de l'émissivité ne peut pas être attribuée uniquement à la formation d'une pellicule d'oxyde (puisque les rayures faites à l'air libre sont déjà oxydées au départ). L'empoisonnement s'est produit pendant ou après le bombardement. On peut toutefois espérer supprimer cet inconvénient en améliorant la qualité du vide, la pureté du gaz, et en dégazant les électrodes du canon et l'objet avant le bombardement.

Remarque. — *Coloration du point d'impact.* — Le faisceau d'ions argon a une coloration tirant sur le rose violacé. Au début du bombardement, la zone d'impact est très brillante et on voit « danser » sur la surface des points lumineux, pendant 30 secondes environ. La zone devient ensuite moins lumineuse et sa coloration varie avec le métal : blanchâtre pour l'uranium, verte pour le magnésium, vert très pâle pour l'aluminium, violacée pour l'argent, etc.

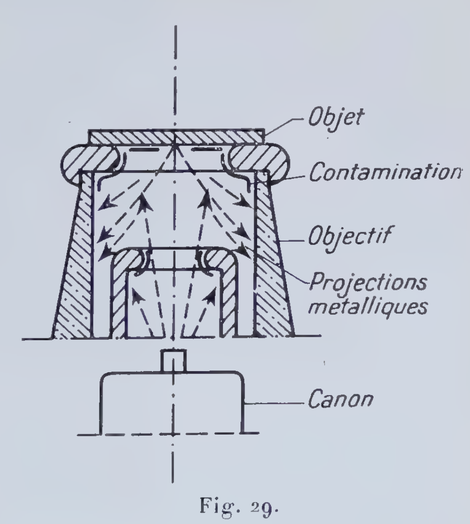



Fig. 29.

Conditions de fonctionnement. — La durée optimum du bombardement dépend essentiellement de l'état de surface. La présence d'une pellicule d'oxyde diminue considérablement le taux de décapage (cas de l'aluminium). En général, 15 minutes suffisent avec le zinc, et 5 avec l'argent et l'or (d'épaisseur 5/10 mm). Cette durée optimum est fonction aussi de la température : il s'ensuit que pour un échantillon d'épaisseur 1 mm, le bombardement devra être fait

pendant plus longtemps. On constate en effet que le décapage semble être favorisé par une élévation de la température de l'échantillon.

Les résultats sont apparemment identiques si l'expérience est faite avec de l'air ou avec de l'argon : l'image est aussi lumineuse (cas du zinc et de l'argent). Toutefois, le bombardement avec de l'air doit durer en général plus longtemps. L'emploi de l'hydrogène donne les mêmes résultats : l'émission photoélectrique est la même qu'avec l'argon ; l'attaque est cependant beaucoup plus fine et il faut bombarder pendant un temps plus long (30 minutes) pour compenser la faible masse de l'ion.

Le métal arraché et des molécules organiques vont se déposer sur les parois du support du wehnelt, sur le wehnelt lui-même et sur l'anode (fig. 29). Il faut nettoyer très souvent l'objectif : ces dépôts ont une influence néfaste sur l'optique électronique et sur la tenue en tension, ce qui nous a amenés à remplacer le support isolant par un support plus aéré qui permet une meilleure tenue en tension. Le montage définitif est représenté sur la figure hors texte I.

Remarque. — I. On observe aussi dans l'enceinte du canon la formation d'une contamination, mais très faible, et n'atteignant une valeur appréciable qu'au bout de quelques semaines d'utilisation (fig. 30) : cela tient au fait que les vapeurs organiques sont entraînées par le balayage gazeux (17). On constate aussi que l'anode est corrodée légèrement (probablement à cause d'une pulvérisation par des molécules neutralisées ou par des ions négatifs en provenance de la cathode).

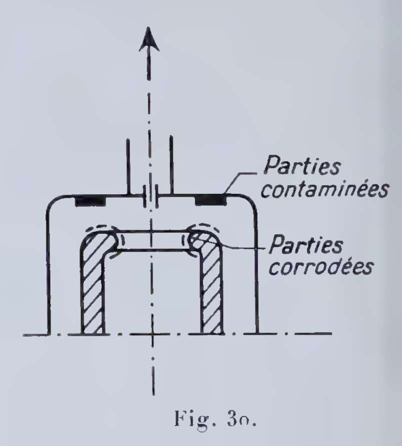


Fig. 30.

Remarque. — II. D'une manière générale, on a constaté que, lorsque l'échantillon a été rendu très émissif par un procédé quelconque, un « claquage » de la haute tension, au niveau de l'objectif, arrêtait l'émission. L'empoisonnement de la surface peut être expliqué par l'afflux vers l'échantillon d'ions organiques créés pendant le « claquage ».

Remarque. — III. La figure 31 résume nos observations ; elle représente un échantillon d'argent bombardé puis chauffé. La zone décapée émet intensément ; on remarque des points émissifs dans la zone contaminée, correspondant au décollement de la pellicule (cf. fig. 26).

**Conclusion.** — Le bombardement par un faisceau d'ions issu d'un canon est un moyen efficace pour réaliser un décapage sous vide et avoir en général une excellente émission photoélectrique. Il permet de faire des observations reproductibles avec l'or, l'argent, le zinc, le cuivre, le nickel, etc.

Nous serons par la suite amenés à utiliser un canon plus puissant (10 000 V ; débit total : 2 à 3 mA au lieu de 100 μA). Les résultats sont

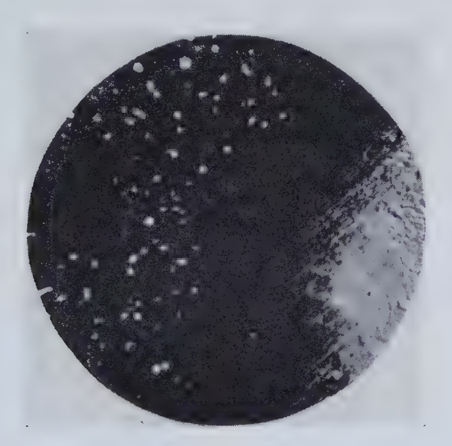


Fig. 31. — Ag (× 50).

à peu près identiques, sauf que l'attaque est beaucoup plus violente et que l' « empoisonnement » de la zone centrale, dans le cas de l'uranium par exemple, semble être moins important.

## CHAPITRE VI

### Observations des structures cristallines.

Nous avons étudié jusqu'à présent l'influence de certains traitements sur l'émissivité : le plus efficace d'entre tous s'est avéré être le bombardement ionique. Nous avons fait émettre le métal mais n'avons observé que le *relief de la surface*.

Or, un problème bien plus intéressant est celui de pouvoir observer la *structure cristalline* d'un échantillon avec un contraste dépendant de l'orientation des faces. C'est un problème assez délicat car nous savons que l'émission photoélectrique est très sensible à l'état de la surface et la présence de la moindre impureté (gaz ou oxyde) modifie considérablement les résultats.

*Examen du problème.* — Considérons un échantillon recuit et poli. Une couche amorphe — couche de Beilby — uniformément émissive au relief près le recouvre. Pour observer la structure cristalline avec contraste, il faudra donc éliminer cette couche et ce faisant, éviter la formation d'une nouvelle pellicule (d'oxyde par exemple), d'épaisseur de l'ordre de 10 Å, qui serait elle aussi uniformément émissive.

Remarque. — Afin de faciliter les observations, nous prenons des échantillons recuits dont la taille des cristaux varie de 0.1 à 1 mm.

**Attaque chimique.** — Le premier traitement auquel on est amené à penser est celui de l'attaque chimique, avec un réactif approprié, ou de l'attaque électrolytique, traitements appliqués couramment en métallographie pour révéler les grains. Mais l'échantillon reste recouvert d'une pellicule uniformément émissive, probablement de l'oxyde, qui est suffisamment épaisse pour que le bombardement ionique ne puisse l'enlever (nous faisons en effet suivre l'attaque chimique par un nettoyage énergique avec de l'acétone, puis par un bombardement ionique avec le canon précédemment décrit).

L'émission est généralement bonne mais les photographies obtenues ne présentent aucun contraste cristallin, et n'apportent aucun renseignement supplémentaire par rapport à celles données par le microscope optique.

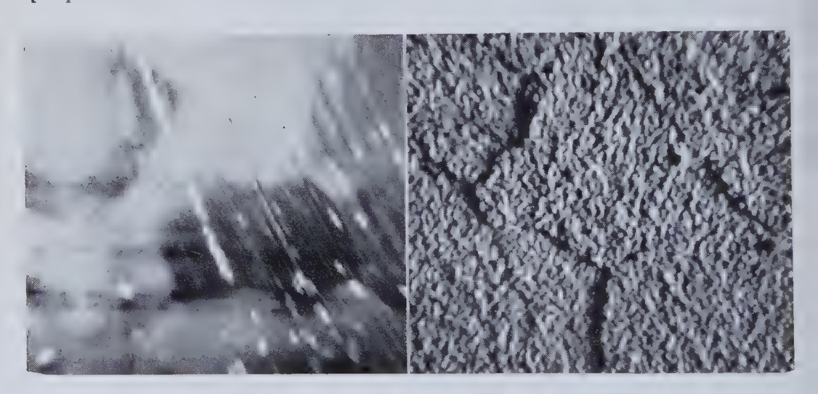


Fig. 32. — Pt (× 60). Fig. 33. — Cu (× 75).

**Traitement thermique.** — Dans le cas des métaux tels que le nickel et le platine (27), qui peuvent émettre thermiquement, il suffit de chauffer à une température élevée et pendant un temps assez long (pour le platine au moins 2 heures), pour obtenir une image thermique. On laisse refroidir puis on éclaire en lumière ultra-violette : on obtient alors une image photoélectrique contrastée (fig. 32).

Le traitement thermique élimine la couche de Beilby sans souiller l'échantillon. Remarquons que pendant la durée du refroidissement, il n'y a pas eu oxydation de l'échantillon (Pt) ou à la rigueur une oxydation sélective (Ni + Ba). Malheureusement un tel traitement est limité à une certaine catégorie de métaux.

Nous avons révélé la structure cristalline des autres métaux par vaporisation de l'échantillon. Cette technique, qui donne lieu à une bonne émission, présente deux inconvénients : d'une part, la surface de l'échantillon est grêlée et, d'autre part, comme il faut en général attendre que le métal refroidisse, une pellicule d'oxyde se forme. De plus, la vaporisation souille l'objectif. La figure 33 représente un échantillon de cuivre macro-cristallin ainsi traité : seuls les contours cristallins sont visibles.

**Emploi d'activants.** — Par analogie avec le microscope à émission nous avons pensé utiliser un activant (du baryum par exemple) qui se fixerait sélectivement, donnant lieu à une image contrastée. Mais pour le réduire puisqu'il est déposé sous forme d'oxyde ou de carbonate, il faut chauffer à une température suffisamment élevée, ce qui est impossible dans notre cas.

Nous avons fait quelques essais avec le zinc et l'argent. Le baryum était déposé soit par vaporisation à partir d'un petit four en stéatite, d'un modèle analogue à celui de la figure 12, soit en suspension dans une goutte d'alcool. Un léger chauffage ne suffisait ni à le réduire, ni à le faire diffuser. Nous n'avons pas pu faire apparaître dans ces conditions un contraste cristallin.

**Traitement ionique.** — La pulvérisation cathodique constitue un procédé efficace pour révéler, dans l'enceinte même du microscope et avant l'observation, la structure cristalline de l'échantillon (6) (35). Nous savons en effet que le décapage ionique tend à accentuer les hétérogénéités de la surface (rayures, joints de grains, etc.) et attaque plus ou moins profondément les différences faces cristallines de l'échantillon polycristallin en éliminant les couches superficielles (oxyde ou impuretés).

***Emploi du canon à ions.*** — Dans le cas particulier d'un métal facilement pulvérisable (or ou argent), et quand la couche de Beilby est peu importante, le bombardement par un faisceau d'ions argon issu d'un canon fonctionnant dans les conditions normales (17 000 V, 100 μA pendant une dizaine de minutes) permet de révéler les grains.

Sur la figure 34 représentant un échantillon d'argent ainsi traité, le contraste est dû au relief, mais une légère différence d'émissivité entre les faces cristallines apparaît aussi.

Le contraste disparaît lentement (au bout de quelques minutes), mais revient à sa valeur initiale dès qu'un léger chauffage est réalisé (200° environ). Trois hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

*a*) Il y a eu formation d'une pellicule d'oxyde après le bombardement ; cet oxyde aurait été décomposé (vers 200°) par le chauffage.

*b*) Les gaz résiduels, condensés sur la surface, ont été chassés.



Fig 34. — Ag (× 150).

*c*) La lampe à ultra violet ionise les vapeurs organiques (dont le seuil de certaines est voisin de 2 000 Å) : les ions se dirigent sur l'objet et tendent à arrêter l'émission. Un léger chauffage en empêche la condensation.

Le traitement ionique est efficace mais s'avère insuffisant pour les autres métaux, le zinc par exemple, moins facilement pulvérisable ; il faudrait bombarder pendant plus longtemps — ce qui est prohibitif à cause de l'échauffement du canon — ou accroître la densité ionique sur l'objet, en remplaçant l'actuel canon par un autre plus puissant et permettant une dissipation plus importante. Avant d'adopter cette dernière solution, nous avons utilisé un montage plus simple de pulvérisation cathodique, en amenant au niveau de l'objectif un « tube à décharge ».

***Montage « tube à décharge ».*** — Nous amenons entre le wehnelt de l'objectif et l'objet une petite coupelle en acier inoxydable, surmontée d'un manchon en verre. L'objet est descendu à 12 mm environ de l'anode et s'ajuste dans le tube de verre. L'ensemble constitue alors le montage bien connu de pulvérisation cathodique. L'objet est porté à une tension négative de 500 à 8 000 V. La figure 35 représente le montage en position de fonctionnement.

La pression dans le tube est inférieure à 0,05 mm de mercure ; le tube de verre est absolument indispensable car il localise la décharge dans l'espace objet-coupelle. Il n'est pas obligatoire cependant que les différents ajustages de ce montage soient parfaits. Au contraire, une certaine tolérance facilitera la descente de l'objet.

La forme de la coupelle assure une concentration de la décharge : la plage décapée (cf. zone « 3 » du bombardement d'ions) a un diamètre de 5 mm environ.



Fig. 35.

Nous avons employé de l'argon, car c'est un gaz lourd et chimiquement inactif ; une décharge dans l'air oxyde la surface. Quelques essais faits avec de l hydrogène n'ont montré aucune différence dans les résultats, sinon qu'il faut accroître la durée de pulvérisation.

Observation expérimentale. — La densité ionique sur l'objet est élevée : il y a une pulvérisation intense et l'échantillon est attaqué sélectivement.

La durée de l'attaque va dépendre de la nature de l'objet, de son état d'oxydation et de son épaisseur. En effet, la température, théoriquement sans influence, favorise la pulvérisation par le dégazage de l'échantillon. Si ce dernier est mince (épaisseur $\leqslant$ 0,5 mm), il atteindra rapidement une température élevée et la pulvérisation en sera d'autant facilitée.

Les conditions normales de fonctionnement (échantillon d'épaisseur 0,5 mm) varient avec la nature de l'échantillon : 2 000 V, 2 mA pour

l'argent et l'or et 6 000 V, 3 mA pour l'uranium et l'aluminium approximativement.

Pratiquement, nous déterminons les conditions de la pulvérisation d'après l'aspect des parois du tube de verre, qui deviennent opaques lorsqu'une quantité importante du métal a été arrachée. Le métal déposé limite d'ailleurs la durée de l'attaque en provoquant des courts-circuits. Le tube doit être nettoyé après chaque expérience.

*Remarques sur la contamination.* — Nous retrouvons les observations faites à propos du canon à ions :

*a*) Quand l'échantillon est épais, on distingue une faible contamination autour de l'impact des ions.

*b*) Quand l'échantillon est mince (épaisseur $\leqslant$ 0,5 mm), la température est élevée et la contamination ne peut pas se déposer sur l'objet, mais sur le tube de verre en formant un anneau coloré. On met en évidence cette contamination en éliminant par voie chimique le métal pulvérisé qui s'est déposé sur le tube : un dépôt brunâtre subsiste correspondant à la contamination. De toutes manières la contamination est faible car le balayage gazeux entraîne les vapeurs organiques (11).

Résultats. — Avec ce montage, l'attaque est beaucoup plus énergique qu'avec le canon à ions ; les épaisseurs de l'ordre de 1 $\mu$ sont rapidement enlevées, donnant lieu à une bonne émission photoélectrique (fig. 36), sauf dans le cas de l'aluminium.

*Etude de l'aluminium.* — L'aluminium, métal bien connu pour sa résistance à la pulvérisation, n'a pas pu être observé facilement avec ce montage, malgré une attaque énergique (6 000 V, 3 mA pendant 10 minutes). La figure 37 représente un échantillon d'aluminium poli et recuit ; sous l'effet de la pulvérisation, il y a eu fusion superficielle du métal d'où l'aspect granuleux.

Nous avons cherché à attaquer l'aluminium avec des ions plus lourds que l'argon, avec des ions mercure en l'occurrence.

Nous plaçons dans le fond de la coupelle une gouttelette de mercure. Nous faisons ensuite une décharge dans l'argon (5 000 V, 2 mA) ; au bout d'une minute environ, la coloration violet rose du tube change et devient violet-vert montrant que la décharge avec le mercure est amorcée. Nous arrêtons le débit gazeux et la décharge s'auto-entretient à 1 mA pendant 2 minutes environ, temps à partir duquel les parois du tube deviennent conductrices, limitant l'expérience.

L'échantillon a en général l'aspect représenté sur la figure 38. On remarque que les joints de grain ont été les plus attaqués, délimitant de la sorte les faces cristallines. Mais dans les mêmes conditions expérimentales (apparemment), nous avons obtenu parfois une figure différente (fig. 39) où les faces cristallines sont attaquées. Nous n'avons

pas pu déterminer les conditions particulières qui conduisent à un tel résultat.

Lorsque l'échantillon est retiré du microscope, le mercure réagit énergiquement avec l'aluminium. En remettant l'échantillon dans le microscope et en l'attaquant à nouveau avec des ions mercure (par la

Fig. 36. — Ag (× 60).

Fig. 37. — Al (× 70).

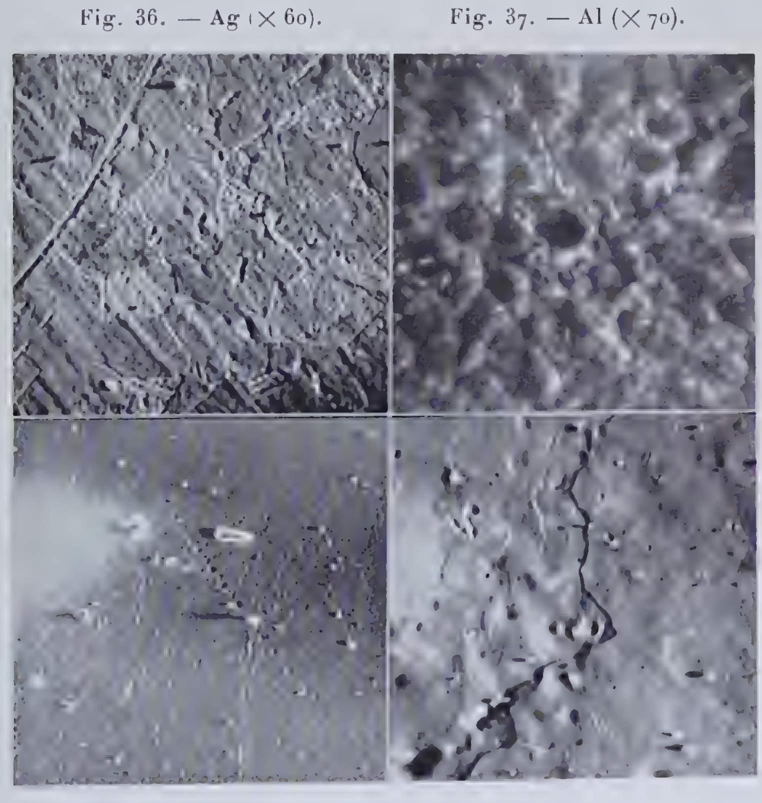


Fig. 38. — Al (× 50).

Fig. 39. — Al (× 50).

méthode indiquée ci-dessus), la figure obtenue montre une surface d'aluminium profondément corrodée.

Remarques. — I. Le temps de pose est 1 minute pour la figure 37 et 10 secondes pour la figure 38, ce qui montre l'efficacité du bombardement avec des ions mercure.

II. — Cette technique présente l'inconvénient de dégager des vapeurs de mercure qui se condensent sur les parois du microscope Il faut obligatoirement nettoyer celui-ci au niveau de l'objectif après chaque manipulation.

Les images que nous avons obtenues ne présentent aucun contraste par demi-teintes : seuls les contours des cristaux sont visibles, une pellicule uniformément émissive recouvrant la surface. Dans le cas de l'argent ou de l'or, on peut difficilement attribuer cela uniquement à la formation d'une pellicule d'oxyde. Pour préciser ce phénomène nous rappellerons quelques lois de la pulvérisation cathodique.

**Rappel de quelques notions sur la pulvérisation cathodique.** — *Taux de pulvérisation.* — Sous l'impact des ions, des atomes métalliques sont arrachés de la surface et peuvent entrer en collision, pour certaines conditions de pression, avec des molécules gazeuses dans le tube à décharge, de sorte que beaucoup d'entre eux vont remonter sur la surface. Le taux de pulvérisation (nombre d'atomes arrachés par ion incident) est donc difficile à déterminer et on mesure plus facilement le taux apparent (quantité de matière effectivement arrachée par ion incident). Le taux de rediffusion dépend de la probabilité de choc entre les atomes arrachés et les molécules gazeuses. Il dépend aussi de la géométrie de l'enceinte où a lieu la décharge.

Les résultats des expériences de Güntherschulze et Meyer (17) montrent que le taux apparent devient indépendant de la pression quand le libre parcours moyen L est supérieur ou égal à la distance cathode-anode $d$. Quand L est inférieur à $d$, le taux de rediffusion est important et le métal arraché se redépose sous forme d'une fine poudre (16).

Pour supprimer cet inconvénient, il faut que les ions sortent du plasma gazeux et soient accélérés en direction de la cible : le canon à ions répond à cette condition.

Influence de la nature de l'ion et de la tension. — Les expériences (Massey et Burhop, chap. IX) ont montré que l'attaque est beaucoup plus énergique quand elle est réalisée avec des ions lourds (argon ou mercure). On constate par ailleurs que le taux de pulvérisation tend vers une valeur limite quand la tension augmente. On a donc intérêt à augmenter le débit plutôt que la tension accélératrice.

**Pulvérisation dans le tube à décharge suivie d'un bombardement ionique.** — L'absence de contraste et la présence de « poussières » très émissives sur la surface de l'échantillon s'expliquent donc par la rediffusion du métal. Remarquons aussi que le métal arraché déposé dans le fond de la coupelle, peut lors de la décharge remonter sur l'objet sous l'impact des électrons (pulvérisation anodique).

Après une pulvérisation cathodique faite dans les conditions nor-

males, nous allons chercher à enlever le métal qui a rediffusé sur l'objet. Nous allons, pour cela, bombarder l'objet, immédiatement après la pulvérisation dans le tube à décharge, par un faisceau d'ions issu du canon décrit plus haut, parachevant ainsi le premier traitement.

Observations. — *a*) Au point d'impact des ions, la surface du métal est décapée à nouveau et le métal qui avait rediffusé lors de la pulvérisation dans le tube à décharge est maintenant enlevé. La structure cristalline est alors révélée avec contraste comme le montre la figure 40 représentant un échantillon d'argent.

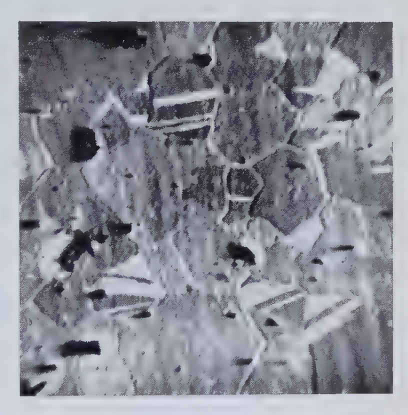


Fig. 40. — Ag (× 70).

Ce contraste qui est relativement nèt dans le cas de l'argent et de l'or, l'est moins avec le zinc et le cuivre : ceci peut provenir de la position de la raie émettrice, de la formation d'une pellicule d'oxyde après le bombardement, ou d'une attaque trop faible du canon à ions.

Si on laisse l'échantillon d'argent — ci-dessus figuré — en observation, on constate au bout de quelques minutes que les demi-teintes disparaissent et que la luminosité décroît. Un léger chauffage rétablira le contraste.

*b*) Dans la zone de transition « 2 », limite entre la zone décapée et la zone de contamination, on observe une contamination sélective qui a pour effet de « colorer » certains cristaux, et de créer un contraste en noir et blanc, que l'on peut graduer en faisant varier les conditions de fonctionnement (fig. 41). L'étendue de la zone de transition varie en raison inverse de la durée du bombardement. La durée optimum du bombardement est au plus de 1 minute avec l'argent et l'or (épaisseur 0.5 mm) : la contamination est alors visible au microscope métallographique (fig. 42, argent).

En ce qui concerne le zinc, la pulvérisation dans le tube à décharge ayant nécessité une plus grande énergie, il faut attendre un certain temps pour que le métal refroidisse avant de bombarder avec le canon. Avec un échantillon d'épaisseur 0,5 mm, la durée optimum est de 2 minutes environ après 10 minutes d'attente.

La figure 43 représente un échantillon d'argent : on remarquera au centre de la figure un cristal partiellement contaminé.

Influence de la température. — Nous avons vu que la formation de la contamination dépendait des conditions de température. Immédiate-

ment après la pulvérisation dans le tube à décharge, le métal a une température qui peut atteindre parfois une valeur élevée ($\geqslant 200°$) : la contamination peut donc ne pas se déposer et il faut attendre que le métal refroidisse (cas du zinc).

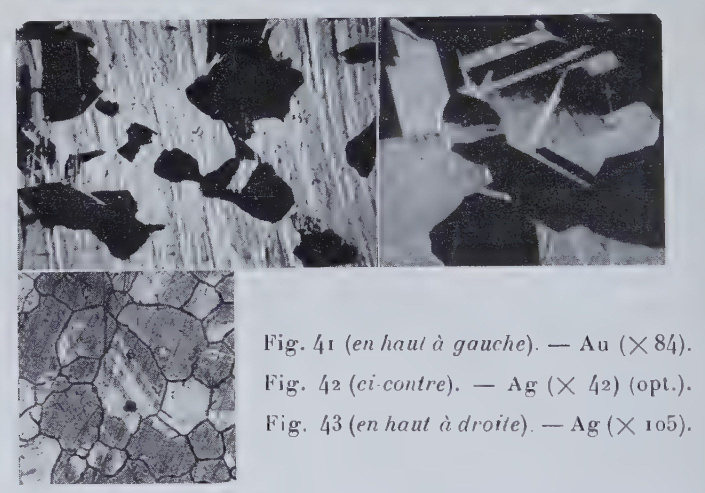


Fig. 41 (*en haut à gauche*). — Au (× 84).
Fig. 42 (*ci-contre*). — Ag (× 42) (opt.).
Fig. 43 (*en haut à droite*). — Ag (× 105).

Par ailleurs, une fois le bombardement effectué, une élévation de température réduit la zone de contamination sélective, en même temps qu'apparaissent des points émissifs dans la zone de contamination (zone « 1 »). La figure 44 résume ces observations : nous remarquons que la zone de contamination sélective est maintenant très réduite.

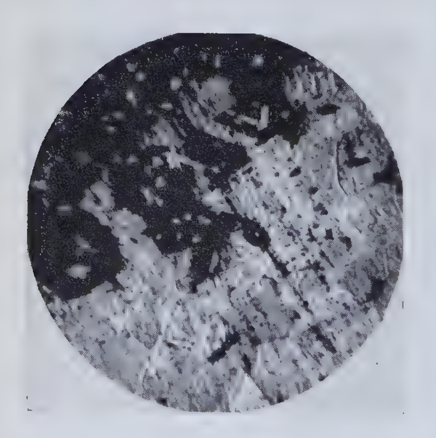


Fig. 44. — Ag (× 50).

***Considérations sur la formation de la contamination sélective.*** — L'examen des photographies obtenues montre que la contamination se dépose de préférence dans les « creux », autrement dit dans les parties les plus profondément pulvérisées.

D'après une récente théorie sur la pulvérisation cathodique (Townes (40)), valable pour les ions lourds, l'énergie de l'ion incident est transférée immédiatement à une petite région autour du point d'impact, qui est portée à une température élevée (le calcul prévoit des

températures locales dépassant 50 000° (31)). Une partie des calories permettra à des atomes métalliques de s'évaporer, le restant de l'énergie incidente contribuant à élever la température moyenne de l'échantillon.

Il s'ensuit que la température des parties peu corrodées sera supérieure à celle des « creux » : la contamination ne pourra donc se déposer que dans ces derniers. Cependant, si la durée du bombardement est trop importante ($\geqslant$ 10 minutes), la contamination ne se dépose plus d'une manière sélective.

**Traitement avec un canon à ions de grand debit.** — Le canon à ions que nous avons utilisé, très haute tension, faible débit, s'est avéré insuffisant pour décaper les métaux autres que l'argent. La densité d'ions émis était de l'ordre de 10 μA/cm² seulement. Nous avons vu que le montage « tube de pulvérisation » a permis de décaper la plupart des échantillons, car la densité ionique atteignait la valeur 10 mA/cm². Mais la rediffusion du métal pulvérisé empêchait l'observation d'une structure cristalline avec contraste et entraînait des opération supplémentaires.

Nous avons donc été amené à réaliser un canon, de *même encombrement mais plus puissant* que le précédent.

***Description du canon haute tension, grand débit.*** — Le nouveau canon utilisé est représenté sur la figure 45. Il est entièrement réalisé en acier inoxydable. Nous remarquons que la distance anode-cathode est réduite de moitié. Nous conservons un diaphragme de 1,2 mm, jugé optimum. Ce canon fonctionne sous 10 000 V, résistance de stabilisation = 100 kΩ, 2 à 3 mA avec de l'argon. Au cours du bombardement, il s'échauffe considérablement, sa température pouvant dépasser 100° ; mais nous n'avons jamais observé une contamination supplémentaire due à cet échauffement. Une élévation de la température n'est donc pas préjudiciable.

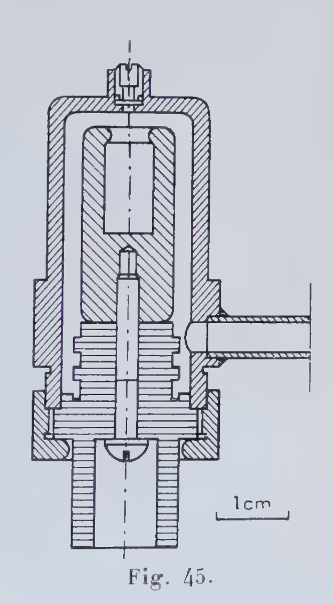


Fig. 45.

***Observations.*** — Afin de réduire la contamination qui se dépose sur les parois isolantes du wehnelt pendant le décapage ionique, nous descendons l'objet à 5 mm environ de l'anode, à travers le trou du wehnelt. L'objet est donc bombardé à présent à une distance de 18 mm de l'embouchure du canon.

La surface bombardée a le même aspect que celle décrite précé-

demment mais la contamination est maintenant moins importante.

La figure 46 représente une coupe schématique de la surface après le bombardement. On remarque que la contamination n'est sensible qu'à partir de $\Phi = 10$ mm, avantage important par rapport à l'ancien canon. Il faut toutefois signaler que ce même canon utilisé dans une enceinte vidée avec une pompe à diffusion d'huile contamine l'objet à partir de $\Phi = 3$ mm. Le décapage est énergique surtout dans la zone cen-

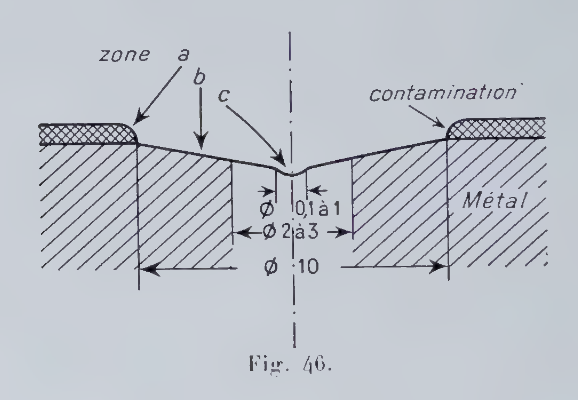



Fig. 46.

trale *c*, et va en diminuant jusqu'à $\Phi = 10$ mm. On pourra donc choisir la zone d'observation optimum, sans se préoccuper de faire varier les conditions d'attaque en fonction de la nature de l'objet. L'argent par exemple, facilement pulvérisable, donnera des images intéressantes dans la zone *b*, tandis que l'uranium devra être observé en *c*. La zone *a* correspond à la contamination.

Tous nos échantillons seront donc bombardés dans les mêmes conditions : 10 000 V, 2,5 mA, habituellement pendant 2 à 15 minutes, la densité ionique étant de l'ordre de 10 mA/cm². L'échauffement de l'objet observé en fin d'opération ($\leqslant 50^0$) ne présente aucun caractère restrictif.

***Résultats.*** — Examen dans la zone *b*. — Ce nouveau traitement permet d'observer directement la structure cristalline contrastée des métaux tels que l'argent, l'or, le zinc, le cuivre, etc. L'aluminium a cependant encore résisté comme en témoigne la figure 47 où l'on observe un contraste dû au relief (cette figure est à comparer à la figure semblable (37)). Les figures 48, 49, 50, 51 représentent respectivement des échantillons d'argent, de zinc, d'or (non poli) et de cuivre ; ces photographies correspondent à des observations faites dans la zone *b*. Nous remarquons que l'attaque n'a pas corrodé trop profondément la surface

Examen dans la zone centrale. — Dans la zone centrale $c$, par contre, où la densité de courant est la plus élevée (certainement supé-

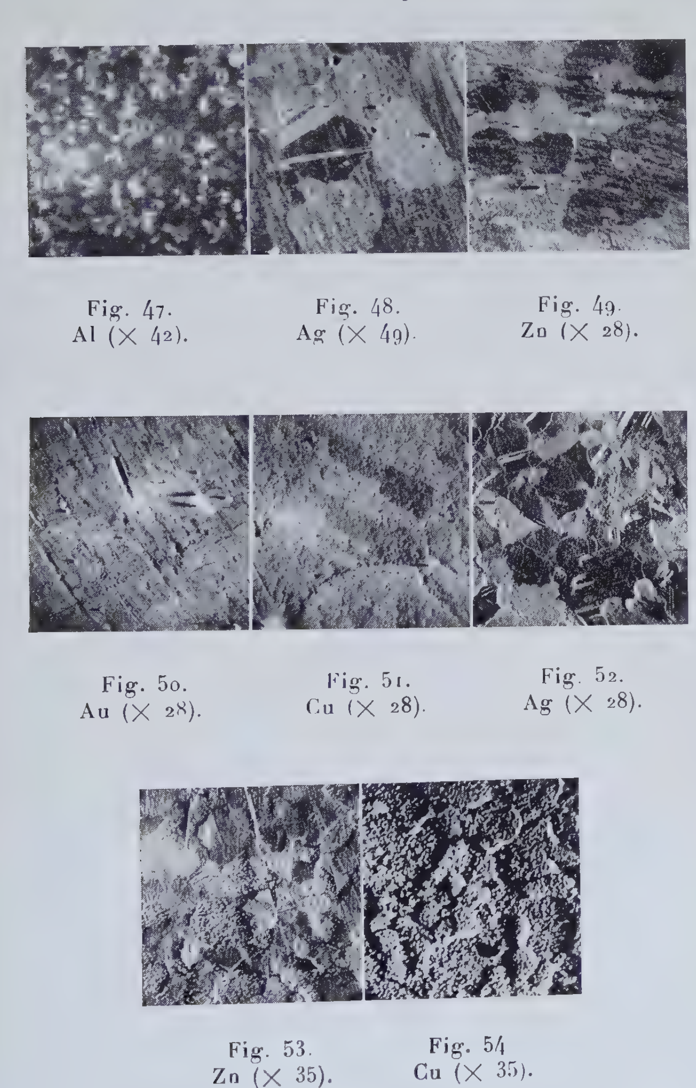


Fig. 47. Al (× 42).

Fig. 48. Ag (× 49).

Fig. 49. Zn (× 28).

Fig. 50. Au (× 28).

Fig. 51. Cu (× 28).

Fig. 52. Ag (× 28).

Fig. 53. Zn (× 35).

Fig. 54 Cu (× 35).

rieure à 10 mA/cm²), l'attaque a été profonde, certaines parties étant très corrodées (fig. 52, 53, 54).

Le contraste que l'on observe (fig. 52) ne présente presque pas de

demi-teintes ; il provient surtout du fait que l'énergie lumineuse est différemment absorbée (fig. 55), les parties très corrodées étant moins réfléchissantes que le reste de l'échantillon. Par contre, quand toute la surface est très attaquée (fig. 54), l'émissivité générale est uniforme et le contraste nul.

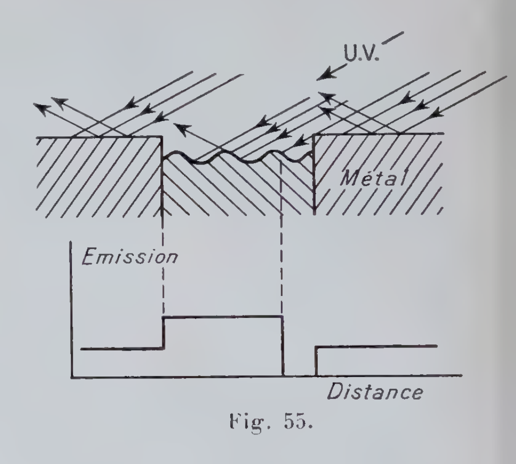


Fig. 55.

Dans la zone centrale, le contraste est donc surtout lié à l' « état de surface » et ne dépend pas des potentiels d'extraction. On doit admettre que le métal arraché «remonte» probablement sur l'échantillon, ce phénomène étant localisé dans la plage centrale *c* où les densités des ions et des particules métalliques arrachées sont les plus importantes (tout au moins dans le cas des métaux facilement pulvérisables).

Quelques essais faits avec des ions hydrogène ont montré que l'attaque est beaucoup plus fine. Mais les observations — contraste cristallin et contamination — restent les mêmes.

Remarque. — Nous avons observé que le contraste disparaît assez rapidement, au bout de 5 à 10 minutes, mais qu'un léger chauffage suffisait à le rétablir (phénomène déjà signalé).

**Conclusion.** — Le moyen le plus efficace de traiter un objet sous vide et de révéler les structures cristallines est donc la pulvérisation cathodique avec un canon à ions argon de grand débit (10 000 V, 3 mA). Le canon que nous avons utilisé nous a permis d'obtenir une émission photoélectrique contrastée dans la plupart des cas, sauf cependant dans le cas des métaux de grande affinité chimique (aluminium et magnésium par exemple), qui semblent être légèrement contaminés même dans la zone centrale de bombardement, où tombe néanmoins la plus grande densité de courant.

Le fait que nous ayons pu observer un contraste, même faible, dans le cas du cuivre par exemple, nous permet de conclure que le bombardement ionique n'oxyde pas la surface (tout au moins sur une épaisseur d'une dizaine d'Angströms). Mais une fois le bombardement arrêté, le métal « mis à vif » s'oxyde plus ou moins rapidement, compte tenu de l'état de pureté du vide. L'insuccès dans le cas de l'aluminium et du

magnésium (empoisonnement de rayures très photoémissives avant) semble être dû à une contamination plutôt qu'à une oxydation.

La formation d'un film d'oxyde est en équilibre avec sa destruction, et son épaisseur est fonction du nombre de molécules d'oxygène par centimètre cube présentes, donc de la pression partielle (voir par exemple l'étude de Gulbransen et Andrew (15)). Lorsque l'on pulvérise, l'épaisseur du film d'oxyde dépendra de la vitesse de la pulvérisation cathodique et de la vitesse d'oxydation. La formation de la contamination ainsi que l'importance de l' « empoisonnement » dépendent aussi de la vitesse de décapage.

Le bombardement ionique donne des résultats différents suivant la qualité du vide réalisé et la pureté du gaz employé : la réduction des joints graisseux, la suppression des pompes à diffusion d'huile, etc., permettent d'obtenir des décapages soignés sans contamination importante. L'emploi du canon à ions est donc à conseiller dans toute technique destinée à décaper, révéler ou amincir un échantillon sous vide.

# CHAPITRE VII

## Applications pratiques.

En dehors des études que nous avons faites sur certains métaux (Ag, Cu, Al, etc.), parallèlement à nos recherches sur les conditions optima d'observation, nous nous sommes penchés sur quelques problèmes pratiques, en particulier celui de l'émission de l'uranium ; nous avons montré aussi la possibilité d'utiliser le microscope à photoémission pour l'observation des alliages ou pour certaines études théoriques (par exemple l'étude comparée de la photoémission et de l'émission secondaire).

**Observations de l'uranium** (21). — L'uranium, métal bien connu pour son extrême oxydabilité, n'avait jamais pu être observé avec contraste au microscope à émission thermique : en effet, dès le début du chauffage, une épaisse couche d'oxyde se formait, conduisant à une émission uniforme.

En ce qui concerne l'émission photoélectrique de ce métal, nous avons constaté que des rayures fraîches faites sur la surface, à l'air libre, sont faiblement émissives, l'émission étant très inférieure à celle du zinc rayé. Cependant, en prenant certaines précautions (vaporisation par pulvérisation cathodique dans l'argon), Rentschler et ses collaborateurs (33) avaient montré que l'uranium est beaucoup plus

émissif que le zinc (fig. 56), le seuil étant situé aux environs de 3 400 Å. Ils avaient montré aussi que le seuil du métal oxydé se déplaçait vers les longueurs d'onde supérieures. Nous devons donc conclure que les manipulations de l'uranium à l'air libre « empoisonnent » la surface.

Le bombardement avec des ions argon ou hydrogène arrête totalement l'émission de ces rayures, certainement contaminées au départ, et ne donne pas non plus de résultat positif dans le cas d'un échantillon poli électrolytiquement. Nous devons donc avant toute autre chose, augmenter l'état de propreté de la surface.

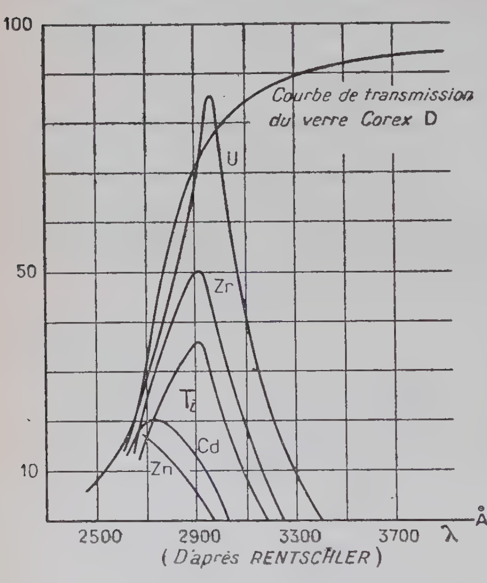



Fig. 56.

Nous avons repris les travaux de Gauzit et Septier (résultats non publiés) qui avaient pu obtenir exceptionnellement au microscope à émission thermique, une image fugitive mais contrastée d'un échantillon d'uranium. La technique consistait à polir électrolytiquement l'uranium dans un bain perchlorique-acétique ayant déjà servi à polir du fer : au cours d'une réaction d'échange (24), une mince pellicule de fer se dépose sur la surface de l'uranium instantanément après l'arrêt du polissage. L'émission contrastée était probablement due alors à la couche de fer épitaxique.

Nous préférons utiliser l'argent, au lieu du fer, car c'est un métal plus facile à éliminer par pulvérisation cathodique. Dans un bain contenant 60 cm$^3$ d'acide acétique glacial et 3 cm$^3$ d'acide perchlorique (cathode en acier inoxydable) nous polissons un échantillon d'argent (de 1 cm$^2$) pendant 2 minutes sous 20 V, 1 A. Dans ce même bain, nous polissons ensuite l'uranium (0,75 à 1 A/cm$^2$, 35-40 V) pendant un certain temps qui dépend de l'état initial de la surface de l'échantillon (pour un échantillon bien poli, un temps de 2 minutes est en général suffisant).

L'uranium au sortir du bain a un aspect très brillant, une fine pellicule d'argent le recouvrant. Nous le plaçons dans le microscope et le

bombardons avec des ions argon (10 000 V, débit total 2 mA). Pendant une trentaine de secondes environ, le point d'impact a une coloration orangée (tirant sur le violet) ; sous l'effet du bombardement, la pellicule d'argent est enlevée puis le point d'impact devient blanchâtre, *couleur caractéristique de l'uranium*. Au cours de ces manipulations, la surface de l'échantillon n'a été à aucun moment en contact avec l'air.

***Résultat.*** — L'émission photoélectrique est relativement meilleure (quoique toujours très faible) et pendant quelques instants, 5 minutes au maximum, nous pouvons observer une figure caractéristique d'uranium avec un contraste cristallin (fig. 57, temps de pose 1 minute).

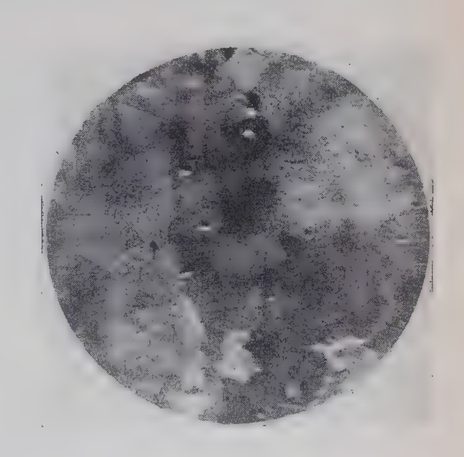


Fig. 57. — U (× 40).

Les observations sont les mêmes avec un échantillon d'uranium abandonné à l'air pendant une semaine après le polissage dans le bain contenant de l'argent ; la couche protectrice d'argent reste donc efficace pendant plusieurs jours. Il semble que la méthode qui consiste à polir l'uranium dans un bain contenant des ions d'un métal différent moins électropositif (Fer, Ag, etc...) empêche l'oxydation et réduit la contamination de l'uranium. Cette technique a été développée récemment au microscope à émission thermique (39), où, en conservant la pellicule superficielle (d'argent, de cuivre, etc.), il a été possible d'observer avec contraste l'uranium d'une manière reproductible.

Remarque. — Nous avons utilisé la méthode de Robillard, Durand et Lacombe (34) pour former une couche d'oxyde épitaxique. Mais nous n'avons pas pu faire émettre l'échantillon traité même après un bombardement ionique, l'état de propreté initial de l'échantillon étant insuffisant.

**Observation d'un alliage** (Al, Cu 4 p. 100). — L'alliage Al-Cu 4 p. 100 que nous avons étudié a été trempé dans l'eau, à 540°, puis revenu pendant 21 jours à 300°. Sa structure a été révélée avec le réactif de Beaujard et Lacombe ($NO_3H$ — $ClH$ — $FH$).

Après un bombardement ionique effectué dans les conditions norma-

les, nous avons pu observer un léger contraste entre les faces cristallines.

**Comparaison de l'émission secondaire et de l'émission photoélectrique.** — Sans modifier le schéma général du microscope, nous avons introduit au niveau de l'objectif un petit canon à ions fonctionnant sous 10 000 V (résistance de protection 50 MΩ). La figure 58 représente le

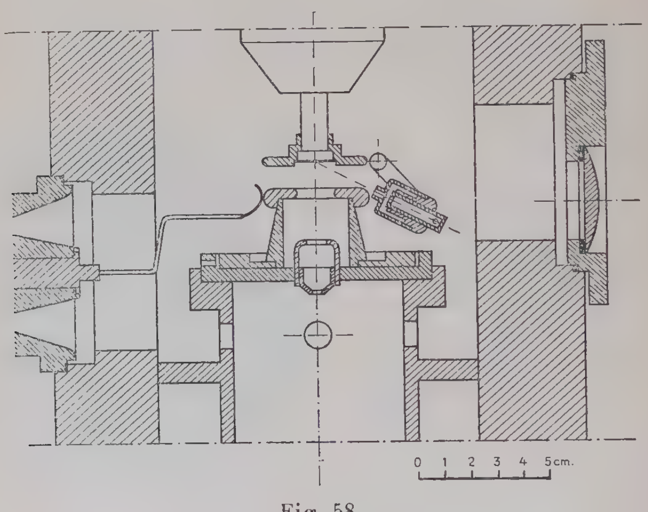



Fig. 58.

montage. Le canon est légèrement différent des précédents que nous avons utilisés, en ce sens que l'électrode centrale est au potentiel O et l'enveloppe au potentiel —10 000 V, ce qui réduit la différence de potentiel entre le wehnelt de l'objectif et le canon. Nous n'avons fait figurer sur le schéma ni l'amenée de tension du canon, ni le canon de décapage.

L'expérience a montré qu'il aurait fallu en fait modifier la conception de l'objectif (isolant du wehnelt protégé) et surtout mettre une nouvelle entrée de pompage à ce niveau de l'appareil. En effet, le montage n'est plus suffisamment stable, des micro-claquages ayant lieu dans l'objectif.

***Résultats.*** — Un débit d'ions inférieur à 0,5 μA tombe sur la surface de l'échantillon sous une incidence sensiblement égale à celle de l'éclairement ultra-violet, ce qui facilite l'identification des deux images. La figure 59 obtenue au microscope métallographique, représente la partie centrale d'un échantillon d'argent, préalablement décapée (avec le

canon à ions de décapage : 10 000 V, 2 mA pendant 5 minutes). Sur la figure 60 nous remarquons que les zones très émissives correspondent aux « creux », profondément attaqués (cf. fig. 55), tandis qu'en émission secondaire le contraste est *inversé* (fig. 61). Nous avons déjà expliqué l'origine du contraste en photoémission ; en ce qui concerne l'émission secondaire, nous savons que le coefficient d'émission d'une surface rugueuse est inférieur à celui d'une surface polie (3), cette différence étant due à un phénomène de rétention des électrons. Dans le cas de l'émission photoélectrique, ce phénomène joue aussi, mais il est compensé par le fait que l'absorption de l'énergie lumineuse est très importante précisément dans les zones rugueuses.

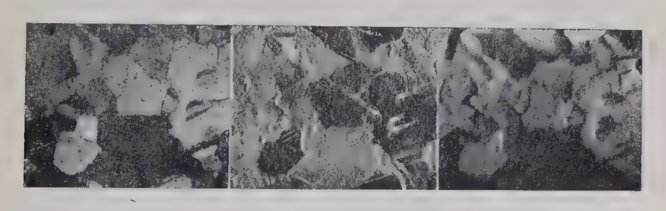


Fig. 59. Ag (× 35). (Opt.)

Fig. 60. Ag (× 35) (émis. photoél.).

Fig. 61. Ag (× 35) (émis. second.).

**Quelques autres possibilités d'application.** — Le microscope électronique à photoémission permet l'observation électronique des métaux même à des températures très basses (en plaçant l'échantillon en contact avec un mélange réfrigérant). Cette propriété est très intéressante car il nous sera possible d'observer certains phénomènes qui n'existent qu'aux basses températures : les domaines ferromagnétiques par exemple, susceptibles de perturber l'émission des électrons à la surface de l'échantillon — donc d'être observés — ne pourraient être visibles au microscope à émission thermique. De plus, en combinant l'émission photoélectrique et l'émission thermique dans le même appareil, il nous sera permis de suivre les transformations allotropiques des métaux depuis la température ambiante jusqu'à une température voisine de la fusion, ce qui présente un intérêt pratique considérable.

Le microscope à photoémission permet aussi de faire certaines études théoriques, à l'échelle microscopique, sur l'émission photoélectrique : par exemple, la mesure des vitesses des électrons en fonction de l'orientation des faces cristallines, à l'aide d'un filtre de vitesse électronique ; l'étude de l'émissivité et du potentiel d'extraction des faces en déplaçant l'image électronique devant le diaphragme d'une cage de Faraday ; ou l'influence du filtrage de la lumière incidente sur le contraste, etc.

## CONCLUSION

Nous avons construit un microscope électronique dans lequel nous formons l'image d'une surface métallique émettant des électrons sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet.

Nous n'avons pas cherché à obtenir de hautes performances en ce qui concerne le pouvoir séparateur et le grandissement ($G_{max} = 200$) : nous avons conçu avant tout un appareil d'utilisation commode permettant de faire facilement de nombreux essais.

Nous avons calculé un objectif à immersion à gros trous afin d'avoir une distance objet-wehnelt importante (6 mm au lieu de 0,1 mm comme en microscopie par émission thermique). En donnant une forme particulière à l'isolant du wehnelt, il a été possible d'améliorer considérablement la tenue en tension de l'objectif, et d'éviter ainsi que les traitements effectués dans le vide du microscope n'altèrent la qualité de l'optique.

Nous avons étudié tout d'abord l'influence de plusieurs traitements sur l'émissivité des échantillons (grattage, chauffage, attaque ionique, etc.). Le bombardement par des ions argon issus d'un canon (20 kV, 100 μA) permet de « nettoyer » efficacement les échantillons. Les photographies obtenues reproduisent fidèlement la surface de l'échantillon (relief, aspérité, joints de grain) mais ne présentent aucun contraste d'origine cristalline.

Afin de faire apparaître un contraste cristallin, divers traitements ont été essayés. Le traitement thermique, seul procédé connu jusqu'à présent, ne peut être appliqué à tous les métaux. Après de nombreux essais, nous avons pu obtenir un contraste cristallin (Ag, Cu, Zn, Au, etc.) en décapant au préalable l'échantillon par un bombardement ionique (canon à ions 10 kV, 3 mA).

Cette technique particulière d'observation a été utilisée pour l'étude de l'uranium, métal de grande affinité chimique. Nous avons pu ainsi observer « à froid » un échantillon d'uranium avec un contraste cristallin.

Nous avons étudié aussi un échantillon d'argent en émission photoélectrique et en émission secondaire. L'inversion de contraste observée peut être attribuée à un phénomène de rétention électronique.

Enfin nous avons montré les nombreuses possibilités d'utilisation du microscope électronique à photoémission.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) Allen. — *Photoelectricity*, Londres, 1913 (chap. XII).
Hallwachs. — *Phys. Zeit.*, 1904, **5**, 489.
(2) Boutry. — *Les phénomènes photoélectriques*, Paris, 1936.
(3) Bruining. — *Physics and applications of secondary electron emission*, Londres, 1954.
(4) Castaing. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1954, **14**, 1506.
(5) Castaing. — *C. R. Congrès des Sociétés savantes*, Toulouse, 1955 (section Sciences).
(6) Cutcheon et Pahl. — *Metal Progress*, 1949, **56**, 674.
Padden et Cain. — *Metal Progress*, 1954, **66**, 108.
(7) De Boer. — *Electron emission and adsorption phenomena*, Cambridge, 1935.
(8) Dillon. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 408.
(9) Farnsworth et Winch. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 812.
(10) Fert. — *C. R. Congrès des Sociétés savantes*, Toulouse, 1953 (section Sciences).
Fert. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 333.
(11) Fischer et Weber. — *Journ. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 181.
(12) Fredenhagen. — *Phys. Zeit.*, 1914, **15**, 65.
Wiedmann et Hallwachs. — *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges*, 1914, **17**, 107.
Kustner. — *Phys. Zeit.*, 1914, **15**, 58; *Ann. d. Phys.*, 1915, **46**, 893.
(13) Friedrich et Schulze. — *Strahlentherapie*, 1934, **50**, 386.
(14) Gross. — *Zeit. f. Phys.*, 1937, **105**, 734.
(15) Gulbransen et Andrew. — *Pittsburgh Inter. Conf. on Surface Reactions*, 1948.
(16) Güntherschulze. — *Zeit. f. Phys.*, 1926, **36**, 563.
(17) Güntherschulze et Meyer. — *Zeit. f. Phys.*, 1930, **62**, 607.
(18) Hailer. — *Wiss. Ver. Siemens*, 1938, **17**, 122.
Induni. — *Helv. Phys. Acta*, 1947, **20**, nº 6, 463.
(19) Henriot, Goche et Dony-Henault. — *Journ. de Phys.*, 1931, **2**, 1.
(20) Huguenin et Gauzit. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1955, **241**, 378.
(21) Huguenin et Gauzit. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1956, **242**, 1311.
(22) Hugues et Dubridge. — *Photoelectric Phenomena*, McGraw-Hill, B. C., 1932.
(23) Hunter. — *Philosophical magazine*, 1935, **1**, 19, 958.
(24) Katz et Rabinovitch. — *The Chemistry of Uranium*, McGraw-Hill., B. C., 1951.
(25) Linder. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 649.
(26) Lippert et Pohlit. — *Optik*, 1953, **10**, 447.
Lippert et Pohlit. — *Optik*, 1954, **11**, 181.
(27) Mahl et Pohl. — *Z. tech. Physik.*, 1935, **16**, 219.
(28) Millikan. — *Phys. Rev.*, 1916, **7**, 362.
(29) Möllenstedt et Ducker. — *Optik*, 1953, **10**, 192.
Möllenstedt et Hubig. — *Optik*, 1954, **11**, 528.

(30) NOTTINGHAM. — *Journ. Franklin Inst.*, 1928, **206**, 637.
(31) OLIPHANT et MOON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, A **127**, 388.
(32) RENTSCHLER et HENRY. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1936, **26**, 30.
(33) RENTSCHLER, HENRY et SMITH. — *Rev. Sci. Instruments*, 1932, **3**, 794.
(34) ROBILLARD, DURAND et LACOMBE. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1956, **242**, 508.
(35) Ph. de ROTHSCHILD. — *Thèse Doct. Université Paris*, 1931.
(36) SEPTIER. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1953, **237**, 231.
(37) SEPTIER. — *Ann. Radio.*, 1954, **9**, 374.
(38) SOMMERIA. — *Journ. de Phys.*, décembre 1952.
(39) STERNBERG. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1956, **242**, 1307.
(40) TOWNES. — *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 219.
(41) TRILLAT. — *C. R. Congrès des Sociétés savantes*, Toulouse, 1955 (section Sciences).
(42) UNDERWOOD. — *Phys. Rev.*, 1955, **47**, 502.

## BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

*Photoémission.*

BOUTRY. — *Les Phénomènes photoélectriques*, Paris, 1936.
HUGUES et DUBRIDGE. — *Photoelectric Phenomena*, McGraw-Hill, B. C., 1932.
ZWORYKIN et RAMBERG. — *Photoelectricity and its application*, New York, 1950.

*Pulvérisation cathodique.*

GUNTHERSCHULZE. — *Cathodic Sputtering*, Vacuum, octobre 1953.
LOEB. — *Basic process of gaseous electronics*, Californie, 1955.
LOEB. — *Fundamental Processes of electrical discharge in gases*, New-York, 1939.
MASSEY et BURHOP. — *Electronic and ionic impact phenomena*, Oxford, 1952 (chap. IX).

# RÉACTIONS $(\gamma n)$ AU VOISINAGE DES SEUILS ET STRUCTURE FINE DANS CERTAINS ÉLÉMENTS MOYENS

Par Robert BASILE

SOMMAIRE



## CHAPITRE PREMIER

### Introduction.

**Généralités.** — Après la découverte à l'aide des $\gamma$ du radiothorium (2,64 MeV) des réactions photonucléaires sur le deutérium (17) et le béryllium (80) puis l'étude à l'aide des $\gamma$ du lithium (14,8 et 17,6 MeV) des sections efficaces des réactions photonucléaires sur les éléments plus lourds (14), on a vu s'étendre considérablement les recherches à la suite de la mise au point des bétatrons et synchrotrons.

Au début de l'utilisation des appareils de ce genre, on ignorait la forme du spectre des photons émergeants. Les premiers travaux ont donc consisté en l'utilisation de la seule donnée connue : l'énergie maximum. Ils ont porté sur la détermination des seuils de réaction, c'est-à-dire des énergies de liaison des nucléons extraits.

La technique expérimentale utilisée fut la mesure de la radioactivité provoquée lorsque la période du corps formé le permet (période comprise entre 30 secondes et quelques jours). Parmi les premiers, Baldwin et Koch (3) ont estimé puis mesuré les seuils de $^{12}C$, $^{63}Cu$, $^{16}O$, $^{54}Fe$, puis de Mo, Zn, In, Ag, Se, avec des précisions de l'ordre de $\pm$ 0,5 MeV. D'autres mesures suivirent (8) puis des systématiques plus précises (20) (36). Dans le cas des réactions photonucléaires $(\gamma, n)$ les moyens

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, soutenue le 19 mai 1956.

de mesure devinrent plus nombreux avec l'introduction de la détection directe des neutrons par la réaction $(n,\gamma)$ sur des feuilles de Rh (20) puis par la mise au point de l'utilisation des compteurs à $BF_3$ (76) (33).

Dès les premières systématiques (20) (37) (19) (67) (21) (66), les différents auteurs avaient constaté que la courbe d'activation (en abscisse, l'énergie maximum $E_m$, en ordonnée l'activité rapportée à un flux énergétique unité) était une parabole. Ils utilisèrent alors la méthode consistant à porter l'énergie en abscisse, et en ordonnée la racine carrée de l'activation, de manière à obtenir une droite qu'ils extrapolaient pour définir le seuil $E_0$.

Un peu plus tard, Sher, Halpern et Mann, dans une systématique portant sur 77 isotopes (75) remettaient en cause la simplicité de cette loi empirique, et cherchaient, de façon d'ailleurs aussi artificielle, à définir un paramètre $n$ pour obtenir une loi en $(E_m - E_0)^n$. Ils trouvèrent ainsi que $m$ pouvait varier entre les limites extrêmes $n = 0{,}7$ pour $^{66}Zn$ et $n = 3{,}1$ pour $^{31}P$.

Enfin, toujours dans le cadre des mesures de seuils, les améliorations importantes apportées à la stabilité en énergie des accélérateurs permirent des mesures de plus en plus précises à 0,1 MeV près (62) puis à 50 keV (11) grâce au « système de Katz » développé par l'équipe canadienne de Saskatchewan (50). Les dernières mesures publiées à l'étranger (77) font état de stabilisation à $\pm$ 3 keV. En France, à Villejuif, notre équipe a pu obtenir une stabilisation satisfaisante de l'énergie par les moyens simples décrits plus loin ($\pm$ 0,1 p. 100).

Dès 1941, dans un travail sur les rayonnements cosmiques, Rossi et Greisen (72) avaient donné la forme générale des spectres de freinage à haute énergie puis une étude théorique plus poussée était publiée par Bethe et Heitler (10) (40). La connaissance même approximative de cette courbe permettait dès lors de faire des mesures de sections efficaces. En effet, si on appelle $N(W, E_m)$ le nombre de photons d'énergie comprise entre W et $W + dW$ dans un spectre d'énergie maximum $E_m$, l'activation, c'est-à-dire le nombre de noyaux transmutés ramené à une unité de flux incident s'écrit :

$$A = \frac{\int_{E}^{E_m} N(W, E_m)\sigma(W)dW}{\int_0^{E_m} N(W, E_m)W dW} .$$

La mesure expérimentale porte sur la fonction $A(E_m)$, et $\sigma(W)$ est donc défini par une équation intégrale.

Dès les premières mesures (2) on s'aperçut que la section efficace $(\gamma,n)$ avait un maximum situé vers 20 MeV, après lequel elle retombait à une valeur très faible pour des $\gamma$ plus énergiques. Le progrès fondamental se produisit dans ce domaine à la suite d'un travail de Schiff donnant la forme de la courbe de freinage pour une cible mince, dans l'axe du faisceau (73) et par la mise au point par l'équipe canadienne d'une méthode de calcul, la « photon difference method »

qui permet de trouver la solution par points de l'équation intégrale précédente.

Dans un autre ordre d'idées, Levinger et Bethe (58) vers la même épqoue, calculaient théoriquement la section efficace intégrée des réactions photonucléaires, sans faire d'hypothèse sur un modèle nucléaire ni sur les formes analytiques des fonctions d'onde. Ce calcul permettait en plus d'estimer la valeur moyenne de l'énergie des photons absorbés, donc le maximum et la largeur de ce qui s'est alors appelé « résonance géante », bien que ce phénomène ne puisse pas être comparé à ce qu'on appelle habituellement résonance. Ces auteurs introduisaient de plus pour la première fois dans le calcul la notion de « forces d'échanges » qui modifient la règle des sommes classiques.

Ces bases théoriques ont été l'essentiel du fil conducteur des recherches entreprises sur les sections efficaces. Dès que l'existence de la résonance géante eut été prouvée expérimentalement (69), qu'eurent été publiées les premières mesures absolues (57) sur $^{12}C$ et dépassé le maximum de la résonance géante sur un corps ($^{181}Ta$) (20) avec un bétatron de 22 MeV, de nombreuses systématiques de sections efficaces relatives et absolues furent publiées entre 1950 et 1956 (44) (29) à (40) (25) (83) (43) (49) (15) (59) (71) (65) (56) (64) (70).

Différentes tentatives faites pour vérifier la règle des sommes tendent à prouver l'importance relativement considérable des forces d'échanges pour les éléments lourds (on est obligé d'admettre une intensité égale pour les forces centrales et les forces d'échanges). Pour les éléments légers l'influence de ces forces devient très faible. Par ailleurs, Nathan et Halpern (62) et (63) signalent que tous ces résultats sont cependant peu probants du fait de l'influence considérable des erreurs expérimentales, même si elles sont assez faibles. De plus, la section efficace, à la fois très élevée et très difficile à mesurer des réactions ($\gamma,p$) dans les éléments légers introduit un élément supplémentaire d'imprécision puisque si les sections efficaces ($\gamma,p$) et ($\gamma,n$) sont en compétition lors de la désexcitation du noyau composé, la section efficace d'absorption des photons comprend la somme des sections efficaces de ces deux réactions.

Aussitôt que les mesures devinrent plus précises, on s'aperçut de certaines anomalies dans les courbes d'activation. Les premiers, les auteurs canadiens mirent en évidence des discontinuités de pente dans le cas de $^{16}O$ (39). Plusieurs publications (28) (27) (82) parurent sur ce sujet ainsi que sur des discontinuités apparaissant dans les courbes d'activation de $^{12}C$, $^{19}F$, $^{7}Li$. Ces auteurs signalent même, mais sans préciser, avoir aperçu des discontinuités jusque dans la région du calcium.

Dans leur première publication sur ce sujet (39) les auteurs canadiens interprètent les discontinuités comme dues à la présence de raies d'absorption des photons par le noyau bombardé tout en réservant la possibilité de discontinuités dues à de nouvelles voies ouvertes lorsqu'on peut atteindre un niveau excité du noyau résiduel. Cependant,

on n'a aucune explication théorique de cette structure fine de la résonance géante. Des vérifications ont alors été tentées aux U. S. A. (29) et en France par notre groupe (6). Nous avons, dans le travail qui fait l'objet de cette thèse, mis en évidence et mesuré l'énergie des discontinuités dans $^{31}P$ (6) et $^{35}Cl$ (7).

Enfin, il est nécessaire de signaler que les réactions photonucléaires ont été encore peu étudiées. En particulier, si l'on a des mesures assez nombreuses concernant les réactions $(\gamma, n)$ qui donnent souvent des produits radioactifs ou dont les neutrons sont faciles à mesurer, par contre, on a très peu de résultats de sections efficaces ou de seuils $(\gamma, p)$, les protons étant difficiles à détecter dans le flux de $\gamma$ des accélérateurs, et la plupart des noyaux obtenus par $(\gamma, p)$ sur les éléments stables donnant des noyaux stables.

**Aperçu général des questions théoriques. — *Base des calculs et hypothèses.*** — La section efficace d'absorption dipolaire électrique des photons par un noyau peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma(W) = \frac{4\pi^2}{\hbar c}(E_n - E_0)\left|\sum_{k=1}^{A} e'_k < n \mid r_k \mid o > \right|^2. \qquad (1)$$

W étant l'énergie du photon absorbé ;

$E_n$ et $E_0$ les énergies de l'état final et initial du noyau $(E_n - E_0 = W)$ ;

$r_k$ définit la position du nucléon d'indice $k$ ;

$e'_k$ est la charge réduite des nucléons, charge égale, dans le cas dipolaire qui nous intéresse, à $\frac{N}{A}e$ pour les protons et $-\frac{Z}{A}e$ pour les neutrons.

$| n >$ et $| o >$ sont les fonctions propres du noyau dans l'état final et initial.

Cette formule est basée sur un calcul de perturbations au premier ordre, elle suppose effectué tout le calcul concernant la partie électromagnétique.

Par ailleurs, il faut signaler que la question des polarités se pose sous un angle légèrement différent de celui auquel on est habitué en émission $\gamma$. En effet, on sait que le rapport entre les sections efficaces dans le cas des différentes polarités est de l'ordre de KR où $K = \frac{\nu}{c}$ est le nombre d'onde par unité de longueur et R le rayon nucléaire. Dans notre cas, les énergies étant de l'ordre de 15 MeV, on a $KR \simeq 0,1$, c'est-à-dire que l'absorption de rayonnements de polarité supérieure, tout en étant très défavorisée ne l'est pas dans les mêmes proportions que dans l'émission $\gamma$ où les énergies sont au maximum de l'ordre de quelques MeV.

L'introduction des charges réduites $e'_k$ provient de ce que, dans ces réactions, le centre de gravité du noyau reste pratiquement au repos au moment de l'absorption. En effet, si W est l'énergie du photon incident et $\frac{W}{c}$ son impulsion, l'impulsion du noyau après interaction

sera $Mv = \frac{W}{c}$, d'où une énergie de recul de $\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{W^2}{2Mc^2}$ ce qui, pour un élément moyen par exemple, correspond, avec un $\gamma$ incident de 15 MeV, à 4 keV environ. En admettant alors que le centre de gravité reste fixe au moment du choc, l'hamiltonien d'interaction entre le noyau et le champ peut être réduit dans le cas dipolaire à $H_i = e\sum_1 \vec{r}_p$, $\vec{r}_p$ définissant les positions des différents protons dans le système du laboratoire, on peut assurer l'immobilité du centre de gravité en écrivant $H_i = e\sum_1^Z \vec{r}_p = e\sum_1^Z \vec{\xi}_p$, $\vec{\xi}_p$ étant le vecteur définissant la position des protons dans le système du centre de gravité. Comme on a $\xi_p = r_p - \frac{\sum_1^A r_k}{A}$, on aboutit à $H_i = e\left(\sum_1^Z \vec{r}_p - \frac{Z}{A}\sum_1^A \vec{r}_k\right)$, on a :

$$H = e\left(\sum_1^Z \frac{N}{A}\vec{r}_p\right) - e\left(\sum_1^N \frac{Z}{A}\vec{r}_n\right),$$

$r_n$ définissant la position des neutrons, ce qui permet d'introduire les définitions de charges réduites dont nous avons déjà parlé.

***Sections efficaces.*** — Le résultat précédent montre qu'une interaction entre champs électromagnétiques et neutrons peut avoir lieu directement. D'autre part, il implique que si $N = Z$, $H_i$ est nul lorsque la répartition des nucléons est homogène dans le noyau. Dans la mesure où sont applicables des théories comme l'organisation en particules $\alpha$ où la goutte liquide, l'effet dipolaire électrique serait alors nul en toute rigueur, ce qui permettrait de mettre en évidence des absorptions d'ordre supérieur.

Si l'on observe les courbes de sections efficaces déjà publiées (61) on voit dans de nombreux cas qu'il est possible de les décomposer en deux zones. Dans la première, au voisinage du seuil, après une montée brutale, les courbes semblent tendre vers une saturation jusqu'au démarrage d'une nouvelle montée très brusque correspondant à la deuxième zone. S'appuyant sur le raisonnement précédent, Weisskopf a proposé d'interpréter la première zone comme due à l'effet quadripolaire électrique, la deuxième étant celle de la résonance géante d'absorption dipolaire électrique où le noyau est suffisamment bouleversé pour que la répartition homogène initiale n'ait plus de signification.

***Règle des sommes.*** — Dans la formule (1) les fonctions propres $|\,0>$ et $|\,n>$ décrivant le noyau dans son état initial et dans son état final sont solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + V\right) | 0 > = E_0 | 0 >$$

et :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + V\right) | n > = E_n | n >$$

où V est le potentiel nucléaire, somme de toutes les interactions entre les nucléons.

Sous la seule hypothèse que V commute avec $r_k$, c'est-à-dire soit une fonction de points ne contenant pas de forces d'échange, et sous la seule réserve de l'hermicité de l'hamiltonien, il est alors possible de mener jusqu'au bout le calcul de la section efficace intégrée $\int_0^\infty \sigma(W)dW$ sans être obligé de connaître $| 0 >$ ni $| n >$. Le résultat est :

$$\frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{Mc} \frac{NZ}{A}.$$

Par contre, pour calculer la valeur moyenne de l'énergie des photons absorbés :

$$W = \frac{\int_0^\infty W\sigma(W)dW}{\int_0^\infty \sigma(W)dW}$$

il est nécessaire d'introduire des hypothèses supplémentaires.

On évalue le résultat en supposant :

*a*) qu'il n'y a pas de corrélation entre les moments des différents nucléons ;

*b*) que les carrés des moments des nucléons sont tous égaux entre eux et valent $P^2/3$, l'énergie cinétique moyenne $P^2/M$ d'un nucléon à l'intérieur du noyau étant elle-même évaluée par différentes méthodes et se situant entre 15 et 20 MeV.

Levinger et Bethe (58) ont fait un calcul leur permettant d'éviter la condition restrictive signalée sur V et ont cherché à introduire les forces d'échanges. Ils admettent que ces forces sont attractives, ont la même forme et une intensité en proportion $x$ des forces normales. Ils trouvent ainsi pour la section efficace intégrée :

$$\sigma_{int} = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{Mc} \frac{NZ}{A}(1 + 0{,}8x).$$

De plus, pour justifier l'ordre de grandeur de l'énergie moyenne des photons absorbés, ces auteurs ont été amenés à supposer une sous-structure du noyau (en particules $\alpha$ par exemple) qui entraînerait que les forces d'échanges n'ont lieu qu'entre nucléons immédiatement voisins.

En ce qui concerne le processus lui-même de la réaction, essentiellement deux idées ont été émises.

Goldhaber et Teller (29) ont imaginé un processus de mouvement collectif où une sphère de neutrons indéformable vibre par rapport à une sphère de protons indéformable (par analogie avec le mouvement relatif des ions + et — excités dans un cristal ionique par un rayonnement infra-rouge). Cette image implique une absorption dipolaire, le centre de gravité du système restant immobile dans le mouvement. La théorie de ces auteurs est assez empirique du fait que le mouvement est entièrement défini par deux constantes ajustées.

Von Steinwedel et Jensens (78) reprirent cette idée en la développant dans le cadre d'un modèle hydrodynamique et en admettant comme force de rappel une généralisation du terme $KA\left(\frac{N-Z}{A}\right)^2$ « de symétrie » de la formule de Weiszäcker. Pour cela ils introduisirent une densité d'énergie par unité de volume liée aux variations des densités relatives de protons et de neutrons dans ce même volume.

La mise en équation les mène aux résultats suivants : l'énergie du maximum de la résonance géante s'exprime sous la forme :

$$E_m = 60\ A^{-1/3}\ \text{MeV},$$

ce qui donne un ordre de grandeur convenable surtout pour les éléments légers mais une variation trop rapide avec A, leur résultat étant de 30 p. 100 inférieur aux résultats expérimentaux pour les éléments lourds. Cette théorie présente cependant l'avantage de n'introduire aucun paramètre arbitraire sauf pour la largeur de la résonance géante qui est considérée comme due à un amortissement de structure.

La deuxième idée émise pour expliquer la résonance géante est celle de Wilkinson (87) qui propose un processus en trois étapes :

*a*) La partie dipolaire électrique du $\gamma$ incident est absorbée par un seul nucléon qui passe à un niveau énergétique élevé. L'auteur, partant de l'existence de règles de sélection telles qu'un seul niveau correspond aux conditions de spin et de parité, admet que ce niveau est suffisamment élevé en énergie pour pouvoir correspondre à la résonance géante ;

*b*) Le nucléon communique son énergie d'excitation à l'ensemble du noyau, ce qui aboutit au noyau composé ;

*c*) Le noyau composé se désexcite en projetant une ou plusieurs particules.

Wilkinson envisage ensuite les causes possibles d'élargissement de la raie unique précédente :

*a*) Si le modèle à particules indépendantes conduit à des valeurs convenables de la section efficace, par contre, à cause des couplages entre les nucléons, là où il prévoit un seul niveau, il en existe plusieurs formant une structure fine répartie sur plusieurs MeV ;

*b*) Cette cause, n'étant pas suffisante pour expliquer les largeurs réelles, l'auteur met en cause la possibilité d'interaction directe des γ avec les nucléons des couches plus internes pour lesquelles l'énergie d'excitation n'est pas la même.

De toutes façons, ces différentes théories ne donnent que l'énergie du maximum et la section efficace intégrée de la résonance géante d'absorption dipolaire. Or, comme nous l'avons dit, seules les sections efficaces $(\gamma,n)$ sont faciles à étudier et l'ont été en partie. Toutes les conclusions théoriques sont donc très difficiles à tirer, d'autant plus qu'on a constaté des anomalies considérables sur les sections efficaces $(\gamma,p)$ lors d'irradiations aux hautes énergies, attribuables à un effet photonucléaire direct sur les protons. Enfin, la valeur et la précision des mesures de sections efficaces sont encore soumises à une autre imprécision. En effet, la mesure expérimentale porte sur l'activation $A(E_m)$ et l'on ne peut avoir $\sigma(W)$, comme nous l'avons vu, que par des procédés de différences successives qui entachent les résultats d'imprécisions considérables, et ceci d'autant plus que le spectre $N(W, E_m)$ n'est encore connu avec beaucoup de détails ni sur le plan théorique ni sur le plan expérimental, en particulier au voisinage de l'énergie maximum.

## CHAPITRE II

## Technique expérimentale.

La détermination de l'énergie des discontinuités dans les courbes d'activation permet une véritable spectrographie nucléaire de précision sur les niveaux de haute énergie.

Cette précision est liée à celle avec laquelle est définie l'énergie des électrons accélérés au moment de leur arrivée sur la cible de freinage, ainsi que, dans une mesure plus faible, à la stabilité du flux de γ.

De tels résultats ont été obtenus au Canada, aux U. S. A. et au Brésil à l'aide de circuits électroniques complexes et en assurant la stabilité de la température dans des enceintes assez vastes. Ne disposant pas de ces possibilités et ayant à partager le temps d'utilisation avec une équipe de cancérologues nous avons cependant essayé d'obtenir une bonne stabilité à l'aide de moyens beaucoup plus simples. Ce chapitre sera consacré à la description de notre technique expérimentale.

**Bétatron.** — Le bétatron peut être schématisé sous la forme extrêmement grossière d'un transformateur intégrateur de tension dont le secondaire serait une trajectoire électronique dans le vide. Le primaire,

qui forme une self très importante, est mis en parallèle avec un banc de capacités de façon à former un circuit accordé à haute surtension aligné sur 180 c/seconde alimenté par une machine tournante 50-60 c/seconde suivie d'un tripleur de fréquence 60-180 c/seconde. Les électrons sont injectés par un canon à électrons à l'aide d'une tension de 60 000 V, lorsque le champ magnétique alternatif passe au voisinage de zéro. Ils sont accélérés pendant le quart de période où le champ croît en restant sur une trajectoire circulaire stable, puis ils sont déflectés et projetés sur la cible de freinage au moment où le champ atteint sa valeur maximum. La cible, de platine iridié, freine les électrons qui perdent leur énergie en émettant un rayonnement X.

On dispose donc à la sortie de l'appareil d'un faisceau de rayons X bien dirigé (10° d'angle d'ouverture) arrivant par impulsions de 5 μsec toutes les 5 500 μsec et dont la répartition énergique s'étale entre 0 et l'énergie des électrons au moment de leur déflection (le faisceau d'électrons a une dispersion en énergie d'environ ± 4 keV).

***Détails de fonctionnement.*** — Supposons un électron de charge $e$ et de masse relativiste $m = m_0/\sqrt{1-\beta^2}$ se déplaçant à la vitesse $v$ sur une trajectoire circulaire de rayon $r$ dans un champ magnétique $H_d$ perpendiculaire au plan de la trajectoire (fig. 1). Cet électron est soumis à deux forces opposées, la force centrifuge $mv^2/r$ et la force de Lorentz $evH_d$. Si le régime est stationnaire, ces deux forces s'équilibrent et l'on a :

$$mv = erH_d \quad (1).$$

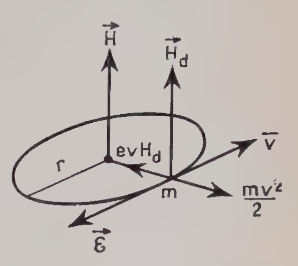


Fig. 1.

Si le champ magnétique varie, le flux $\Phi_m$ traversant l'orbite varie et l'on a création d'une f. e. m. induite $\frac{d\Phi_m}{dt}$ équivalant à un champ électrique par unité de longueur $\frac{1}{2\pi r}\frac{d\Phi_m}{dt}$. Si l'on appelle $H_m$ la valeur moyenne du champ à l'intérieur de l'orbite, on a $\Phi_m = \pi r^2 H_m$ ce qui donne un champs électrique induit par unité de longueur pendant le temps $dt(r/2)dH_m$. Ce champ augmente la quantité de mouvements de l'électron de $d(mv) = (er/2)dH_m$ (2). On cherche un état d'équilibre dynamique où $r$ est constant et H variable. En dérivant l'équation (1), on a donc $d(mv) = erdH_d$ (3).

Les relations (2) et (3) sont donc vérifiées en permanence pendant le mouvement si $Hd = (1/2)H_m$, *relation qui ne dépend que des conditions géométriques du circuit magnétique.* Cette condition étant satisfaite par construction on crée une variation alternative du champ

à 180 périodes par seconde et l'on utilise le quart de période susceptible de produire une accélération.

**Mesure de l'énergie.** — Comme nous venons de le voir le champ électrique par unité de longueur est $\frac{10^{-8}}{2\pi r}\frac{d\Phi_m}{dt}$ V/centimètre. A l'instant $t$, pendant le temps $dt$, l'électron va parcourir une distance $dx(dx = vdt)$ tangente à la trajectoire et y est soumis à une différence de potentiel $dV = \frac{10^{-8}}{2\pi r}\frac{d\Phi_m}{dt}dx$, ce qui lui fait gagner une énergie $dW = \frac{10^{-8}}{2\pi r}\frac{d\Phi_m}{dt}evdt$. Lorsque le champ aura atteint sa valeur maximum l'énergie gagnée sera :

$$W = \frac{e}{2\pi r}\int_0^{E_m}\frac{d\Phi_m}{dt}vdt.$$

En utilisant l'équation (1) et la relation de stabilité on arrive à :

$$W = 0,5 \,.\, 10^{-8}\, erc\sqrt{(H_{m_{\max}})^2 + \frac{4m_0^2c^2}{e^2r^2}}\,.$$

Le facteur $\frac{4m_0^2c^2}{e^2r^2}$ provient de ce que la vitesse de l'électron au début de l'accélération n'est pas proche de la vitesse de la lumière. Ce terme ne représente dans le cas du bétatron Allis-Chalmers pour lequel $r = 30$ cm, $H_{m_{\max}} = 5\,000$ gauss que 0,1 p. 100 de W. Nous admettrons donc que $W = 10^{-8}\, erc\, H_m/2$.

La technique de mesure couramment utilisée pour déterminer l'énergie consiste à prendre la tension aux bornes d'une boucle entourant le pôle $V = 10^{-8}\, d\varphi_m/dt$ et à intégrer dans un circuit résistance-capacité. La tension obtenue étant sinusoïdale $\varphi_m = (\varphi_m)_{\max}\ \sin.\omega t$ ; $V = 10^{-8}\ (\varphi_m)_{\max}\ \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$. Pour avoir l'énergie des électrons on mesure $(\varphi_m)_{\max}$. On peut donc écrire $W \cong V/\omega$.

Ceci est valable dans la mesure où l'excitation a très peu de distorsion. Or, le système accordé, formé par le primaire du bétatron et le banc de capacité est à haute surtension. On peut donc être assuré d'un très faible taux de distorsion et nous avons donc abandonné l'intégration électrique pour mesurer directement la tension V. Nous avons tenu compte des variations de fréquence, très faibles sur le réseau de distribution parisien, par une simple correction manuelle.

Notre montage se présente de la façon suivante (fig. 2). La boucle de mesure est fermée sur un diviseur de tension formé de boîtes de résistances à décades AOIP. Un voltmètre AOIP de 5 000 Ω par volt est branché entre le point milieu du diviseur et la masse. La résistance $r$ est prédéterminée de telle sorte que, lorsque le voltmètre marque 7,5 V (dernière graduation de l'échelle) la tension aux bornes de la boucle soit celle qui correspond à l'énergie à laquelle nous voulons irradier.

Nous utilisons le réglage manuel de tension d'alimentation du bétatron pour corriger l'énergie de telle sorte que l'aiguille du voltmètre indique 7,5 V à 1/2 largeur d'aiguille près (visible à la loupe).

Le diviseur de tension est constitué de décades de $9 \times 1\,000$, $9 \times 100$, $9 \times 10$, $9 \times 1$ et $10 \times 0{,}1\ \Omega$. Les deux dernières décades ont été introduites pour permettre la correction de fréquence par la méthode suivante : lorsque la fréquence lue au fréquencemètre Westinghouse fourni par Allis-Chalmers varie (tout le cadran soit 20 cm couvre une bande de $\pm 2$ c/seconde autour de 60 c/seconde) nous corrigeons manuellement en pourcentage la valeur de $r$ en agissant sur les deux dernières décades.

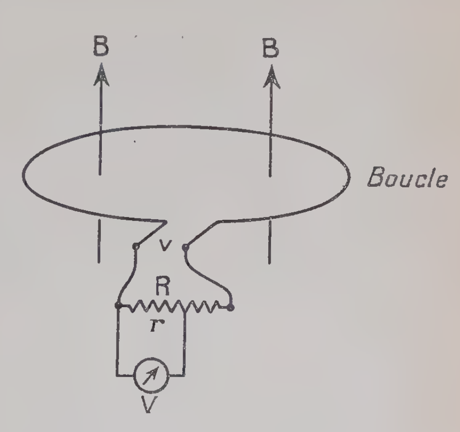


Fig. 2. — Schéma du dispositif de mesure de l'induction maximum.

**Corrections de température.** — Les corrections de température concernant le bétatron lui-même sont faibles mais difficiles à définir de façon précise. Nous avons adopté la solution de travailler au régime d'équilibre et de nous tenir dans les limites de quelques degrés définis par des couples thermoélectriques installés dans le noyau d'acier.

Les boîtes à décades en constantan n'ont pas de coefficient de température gênant. Par contre le voltmètre est assez sensible et l'on a à faire une correction de — 0,075 p. 100 par degré centigrade. Pour cela nous avons dû mesurer ce coefficient de température en introduisant le voltmètre dans une étuve et en comparant avec un voltmètre identique maintenu à température fixe. La mesure a été faite entre 20° et 60°. Nous avons profité de cette latitude, après étalonnage du bétatron pour définir une température (18°) pour laquelle l'énergie en MeV des électrons est exactement égale à $10^4/r$, $r$ étant exprimé en ohms.

Plusieurs centaines de mesures faites dans ces conditions nous ont amené à considérer que lorsque les conditions étaient bonnes, nos résultats étaient reproductibles à mieux que 20 keV près.

**Mesure du flux.** — Au moment où le champ atteint sa valeur maximum, une impulsion magnétique détruit la condition d'équilibre de l'orbite et les électrons, venant frapper la cible, émettent par freinage des rayons X de toutes les énergies comprises entre 0 et l'énergie des

électrons incidents. La deuxième mesure fondamentale consiste donc à déterminer le flux des rayons X utilisé. Claude Schuhl (74) a calculé et mis au point au C. E. A. une chambre d'ionisation à parois épaisses de graphite qui nous a servi d'appareil de mesure. Cette chambre est un système plan formé d'une plaque de graphite de $\Phi = 180$ mm et $e = 110$ mm au centre de laquelle se trouve une cavité de 100 $cm^3$ d'air. Claude Schuhl a calculé le nombre de charges collectées sur la tige qui sert d'électrode lorsque le faisceau de $\gamma$ tombe sur la face avant de la chambre, en fonction des données actuellement connues sur l'effet Compton, l'effet photoélectrique, la création de paires, et les effets multiples, ainsi que sur le spectre de freinage. Ces calculs, effectués jusqu'à 50 MeV, ont fait l'objet d'une mesure comparative avec la référence internationale actuelle : les chambres « Victoreen ». L'accord s'est montré aussi bon que possible, compte tenu des erreurs probables de calcul d'une part, et de l'étalonnage de ces chambres de référence d'autre part.

Sur le plan technique, il nous fallait déterminer la tension de fonctionnement de l'électrode collectrice pour éviter la recombinaison des ions. En effet, si le flux moyen à mesurer est de l'ordre de 100 r/minute, les charges sont apportées par impulsions de 5 μs toutes les 5 500 μs. Autrement dit le flux à envisager du point de vue de la recombinaison est de l'ordre de 100 000 r/minute. Nous avons tracé la courbe de saturation de la chambre en fonction de la tension et avons définitivement adopté 1 400 V comme point de fonctionnement. Toutes nos mesures ont été faites en plaçant la chambre à 1 400 ± 1 mm de la face avant du bétatron de manière à assurer la reproductibilité des résultats.

Au début de nos expériences la mesure du courant d'ionisation était faite à l'aide d'un montage électrométrique et d'un amplificateur à courant continu. Nous nous heurtions alors à deux difficultés ; l'une, d'ordre électronique, fluctuation du zéro, dérive de l'amplificateur..., l'autre, intrinsèque au bétatron, provenant de la grande instabilité des caractéristiques de la circuiterie de commande (chambre d'accélération, ignitron, thyratron). Nous cherchions alors à maintenir le flux constant à quelques pour cent près en agissant manuellement sur les éléments du tableau de commande. Beaucoup d'expériences étaient à rejeter du fait de cette instabilité.

A la suite d'une visite à notre laboratoire de P. Axel de l'Université de l'Illinois et sur une suggestion de sa part, nous avons mis au point un système analogique qui nous permet désormais d'avoir des mesures indépendantes des variations de flux. Par la suite, nous avons supprimé le montage électrométrique et l'avons remplacé par un galvanomètre mural très sensible ($3 \cdot 10^{-11}$ A/mm à 1 m).

***Système analogique.*** — L'équation de formation d'un élément radioactif par irradiation s'écrit :

$$N + \frac{1}{\lambda}\frac{dN}{dt}\,\mathfrak{N}N_0\sigma/\lambda = 0$$

où :

$N$ est le nombre d'atomes formés au temps $t$ par centimètre carré,

$N_0$ le nombre de photons incidents par seconde par centimètre carré,

$\mathfrak{N}$ le nombre d'atomes-cibles par centimètre carré,

$\sigma$ la section efficace $(\gamma,n)$ et $\tau = \frac{1}{\lambda}$ est la vie moyenne de l'isotope formé.

Relions l'électrode collectrice de la chambre d'ionisation à la masse par un système résistance capacité en parallèle (voir fig. 3).

L'équation définissant la tension V aux bornes du condensateur s'écrit :

$$V + RCdV/dt - RdQ/dt = 0$$

où $dQ/dt$ est le courant d'ionisation qu'on admet être proportionnel au flux énergétique des photons incidents, $\sigma$ et $\mathfrak{N}$ étant des constantes du corps irradié, on peut donc poser $RdQ/dt = \mathfrak{N}N_0\sigma/\lambda$, $RC = 1/\lambda$, et l'on a une analogie complète.

Nous avons pu trouver des capacités jusqu'à 0,5 $\mu$F 50 V ayant une résistance de fuite de l'ordre de $10^{14}$ $\Omega$, fabriquées par la firme LTT ce qui nous a permis avec des résistances de l'ordre $10^9$ à $10^{12}$ $\Omega$ de réaliser des constantes de temps allant jusqu'à plusieurs heures. Dans chaque cas particulier nous ajustons le RC du circuit et comme la charge du condensateur suit la même loi en fonction du temps que l'activation du corps étudié, notre mesure devient indépendante du flux du bétatron.

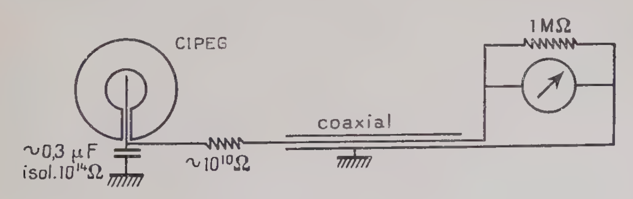



Fig. 3. — Schéma du montage de mesure de l'intensité des $\gamma$.

***Galvanomètre.*** — Le montage est celui de la figure 3.

Le galvanomètre utilisé est un galvanomètre mural AOIP dont la courbe d'étalonnage a été effectuée à l'aide d'un élément Wheatstone. La déviation utilisée est d'environ 100 à 150 mm. Le zéro est fait après chaque mesure, la précision et la reproductibilité de la mesure sont supérieures à 1 p. 100.

**Irradiation des cibles.** — La plupart des radioisotopes formés par réactions $(\gamma, n)$ sont émetteurs $\beta^-$. Les périodes varient dans des proportions très grandes, mais il reste, répartis tout le long du tableau de Mendéléev, un nombre relativement important d'isotopes « commodes » dont les périodes sont comprises entre la minute et quelques heures. Dans toutes nos mesures nous nous sommes limités à ces corps. Par ailleurs, nous avons utilisé la technique de comptage par compteurs Geiger ou compteurs cloches. La discrimination des périodes par cette technique présente en plus l'avantage de permettre le travail sur des isotopes bien déterminés sans être obligés de les séparer.

L'essentiel de nos efforts a porté sur la reproductibilité des mesures et sur l'obtention d'un maximum d'activité.

Pour cela, nous avons placé les cibles le plus près possible de la cible de freinage, contre la chambre d'accélération. La face avant du bétatron nous a servi de référence, le porte-cible en plexiglas vient coulisser dans le canal de sortie du faisceau ménagé dans la porte du bétatron. Un décrochement, ménagé sur le porte-cible, vient buter sur la face de référence et détermine la position de la cible.

Les cibles métalliques ou minérales sont normalisées en diamètre (30 mm) et viennent se loger dans le porte-cible, où elles sont maintenues. Dans ces conditions la position des cibles est reproductible à 1/10 de millimètre près et après centrage du faisceau la cible embrasse le maximum de flux efficace sortant.

**Numération.** — Dans toutes nos mesures, nous avons utilisé la détection des $\beta$ par compteurs cloches. Nous n'avons pris aucune précaution concernant la rétrodiffusion et les autres phénomènes intervenant dans les mesures absolues, et, là encore, nos efforts ont porté sur la reproductibilité. Les compteurs type C. E. A., dont les paliers sont de l'ordre de 300 à 400 V, avec une pente de 1 à 2 p. 100, étaient alimentés par des hautes tensions C. E. A. stabilisées à $\pm$ 10 V au voisinage de 1 500 V. Pour éviter les pertes de numération nous nous sommes toujours limités à des taux inférieurs à 6 000 coups/minute. Les compteurs étaient rendus solidaires du porte-source en aluminium par un montage mécanique précis.

L'ensemble était introduit dans un château de plomb de 4 cm d'épaisseur doublé à l'intérieur de 2 mm d'aluminium, ce qui nous a permis d'obtenir un mouvement propre assez constant de 11 à 13 coups/minute.

Le palier et l'efficacité des compteurs étaient vérifiés de temps en temps à l'aide d'une source-étalon de RaD + E. Les temps de comptage et les instants de début de comptage étaient définis dans chaque cas particulier.

**Influence de l'angle d'ouverture du faisceau.** — Pour mesurer l'angle d'ouverture du faisceau, nous avons découpé une série de carrés de cuivre de 2 mm de côté et 1/10 de millimètre d'épaisseur dont le seuil est à 10,65 MeV. Nous les avons disposés horizontalement puis verticalement, sur un support centré sur l'axe du faisceau et placé à 60 cm de la cible de freinage. Après une irradiation de 10 minutes à 22 MeV, nous avons mesuré l'activité induite sur les différents échantillons en la rapportant à l'instant de fin d'irradiation.

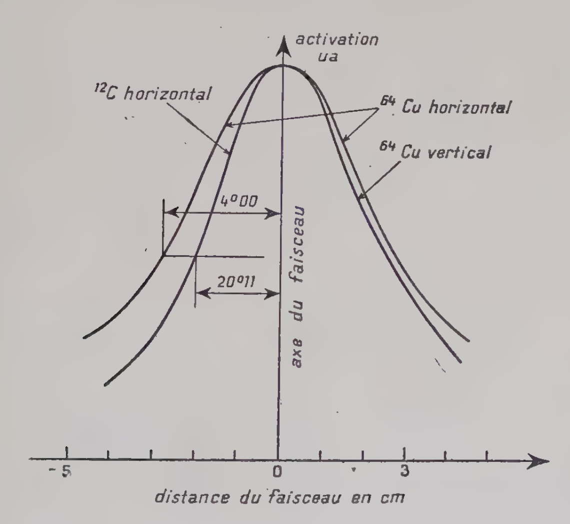



Fig. 4. — $^{64}$Cu activation à 22 MeV, seuil 10,63 MeV.
$^{12}$C activation à 22 MeV, seuil 18,77 MeV.

Nous avons ensuite recommencé la même expérience avec des échantillons de graphite de pile très pur dont le seuil est à 18,73 MeV. Le résultat est le suivant (fig. 5).

Le cuivre qui absorbe, inégalement d'ailleurs en fonction de l'énergie, la partie du spectre comprise entre 10,65 MeV et 22 MeV avec un maximun de section efficace à 17,8 MeV, voit le faisceau avec la plus grande partie d'énergie comprise dans un angle de $\pm 4°$ (largeur à mi-hauteur de la courbe).

Par contre, le graphite, qui n'absorbe que la partie comprise entre 18,73 MeV et 22 MeV, voit le faisceau sous un angle de $\pm$ 2°30′.

L'ouverture apparente du faisceau est donc d'autant plus faible qu'on considère une bande d'énergie plus étroite comprenant l'énergie maximum, ce qui est assez facile à comprendre, les processus multiples, responsables de la plus grande partie de l'ouverture du faisceau,

étant d'autant moins probables qu'on se rapproche plus de l'énergie maximum.

La partie des cibles couverte par le faisceau varie donc avec l'énergie, ce qui entraîne une variation de la géométrie d'irradiation. Cependant cet effet est faible et ne prendrait de l'importance que si on voulait analyser avec précision la forme des raies d'absorption. De ce fait nous l'avons négligé.

**Étalonnage en énergie du bétatron.** — Les seuils des réactions $(\gamma,n)$ des corps suivants nous ont servi de repère :

$^{12}_{6}C(\gamma,n)\ ^{11}_{6}C(\beta^+$ 20,4 minutes) 18,73 ± 0,03 MeV ; disque de paraffine, $\Phi = 30$ mm, $e = 2$ mm.

$^{16}_{8}O(\gamma,n)\ ^{15}_{8}O(\beta^+$ 118 secondes) 15,60 ± 0,01 MeV ; parallélépipède de BeO de 20 mm de côté, $e = 2$ mm.

$^{63}_{29}Cu(\gamma,n)\ ^{62}_{29}Cu(\beta^+$ 10,1 minutes) 10,61 ± 0,05 MeV ; disque de cuivre rouge $\Phi = 29,8$ mm, $e = 1$ mm.

$^{109}_{47}Ag(\gamma,n)\ ^{108}_{47}Ag)\beta^-$ (2,3 minutes) 9,07 ± 0.07 MeV ; carré d'Ag spectro-pur de 15 mm de côté 600 mg.

Lors de notre premier étalonnage, notre technique était encore peu élaborée, la stabilité en énergie était bonne, mais nos connaissances sur les débuts de courbe, insuffisantes pour nous guider. De plus, nous avons été gênés dans certains cas par les réactions parasites $(n,\gamma)$ provoquées par les neutrons extraits des masses de plomb de protection.

Ultérieurement, nous n'avons conservé comme points de repère que les réactions $^{16}O(\gamma,n)\ ^{15}O$ de 15,60 MeV et $^{109}Ag(\gamma,n)\ ^{108}Ag$ de 9,07 MeV.

## CHAPITRE III

## Résultats expérimentaux.

**Résultats annexes à l'étalonnage.** — L'étalonnage, qui a duré environ un an, nous a permis de mettre au point l'essentiel de notre technique expérimentale. La valeur des résultats obtenus est disparate et fonction de l'époque où ils ont été obtenus. Cependant, durant cette période et avant d'aborder le problème des discontinuités, nous avons obtenu quelques résultats annexes. En particulier nous avons donné une définition du seuil de la réaction $^{54}Fe\ (\gamma,n)\ ^{53}Fe$ qui s'établit d'après nos mesures à 13,65 ± 0.07 MeV. De même nous avons mesuré la différence d'énergie entre les seuils des réactions $^{107}Ag\ (\gamma,n)\ ^{106}Ag$ et $^{109}Ag\ (\gamma,n)\ ^{108}Ag$ et nous avons trouvé que le seuil de la première est supérieur à celui de la seconde de 408 ± 60 keV.

*Dosage de l'oxygène.* — Par ailleurs, lorsque nous avons étudié le carbone, certaines anomalies nous ont prouvé que la cible que nous utilisions, du polystyrolène, n'était pas pure, et ceci nous a conduits à penser qu'il était possible de doser l'oxygène dans les hydrocarbures et dans certains métaux. Nous avons alors, avec Claude Schuhl, effectué cette étude en collaboration avec MM. Lévêque et Hure, ingénieurs chimistes au C. E. A. (4).

Actuellement, seul le principe de la méthode a été réalisé. Son intérêt est d'être rapide, non destructive, et de permettre un dosage en profondeur du fait de la très grande pénétrabilité des $\gamma$ du bétatron et de l'énergie relativement élevée des $\beta$ émis par $^{15}O$ (1,68 MeV) (parcours 0,75 gr/cm² dans l'aluminium). Sa faiblesse est d'avoir une sensibilité déterminée en valeur absolue par le flux incident et de ce fait d'avoir une précision d'autant plus faible que la quantité de matière à analyser est plus faible. En particulier cette méthode est inapplicable en microchimie. L'utilisation de l'accélérateur linéaire à électrons en construction qui aura un flux total 4 000 fois supérieur à celui du bétratron, multipliera par ce facteur la sensibilité de la méthode. Les précautions à prendre tiennent à la géométrie et à l'auto-absorption des $\beta^+$ dans les échantillons. Dans les cas de faibles concentrations, la précision est beaucoup plus fonction des taux de comptage obtenus que de tous les autres facteurs.

L'expérience faite a consisté à irradier à 20 cm de la cible de freinage avec un moniteur de quartz les corps suivants : stéarol, 5.96 p. 100 d'oxygène ; acide stéarique, 11.25 p. 100 d'oxygène ; acide benzoïque, 26.25 p. 100 d'oxygène. Les échantillons ont été préparés par moulage sous pression sous forme de disques de 25 mm de diamètre et 2 ou 3 mm d'épaisseur. Les masses étaient dans tous les cas 2,5 g et la sensibilité dans ces conditions, partant d'un taux de comptage de 100 c/minute, minimum nécessaire pour l'identification de l'oxygène, était de l'ordre de 4 à 5 mg, soit 0,2 p. 100.

Un tel dosage est aussi réalisable pour les métaux où le flux de $\gamma$ n'induit pas de radioactivité gênante, par exemple Al et Be.

**Résultats de mesures.** — Lors de l'étalonnage du bétatron, nous avons adopté pour la détermination des seuils la technique utilisée dès les débuts par McElhinney et al. (19) qui consistait à extrapoler par une droite la courbe où l'on porte en abscisse l'énergie et en ordonnée la racine carrée de l'activation, c'est-à-dire en admettant la loi que nous verrons par la suite, selon laquelle $A = (E_m - E_0)^2$.

Lorsque nous avons voulu déterminer ainsi le seuil de $^{12}C$, nous avons vite constaté que cette loi n'était pas suivie par ce corps et en particulier que la courbe présentait des points anguleux. Nous avons alors fait un rapprochement avec un article de l'équipe canadienne où avaient été mises pour la première fois en évidence les « cassures » de l'oxy-

gène (39). Peu après, paraissait un article de Goldemberg et Katz sur la structure fine de $^{12}C$ (28).

Nous avions eu dès ce moment la certitude qu'il nous était possible d'étudier expérimentalement cette stucture fine avec notre appareil. Par ailleurs, au cours de l'étalonnage du bétatron, nous avons été amenés à utiliser à de nombreuses reprises la loi empirique en $(E_m - E_0)^2$ qui nous a semblé avoir une portée véritablement générale. Nous avons alors orienté notre travail vers l'étude des débuts de courbes d'activation sous le double aspect des discontinuités et de la vérification plus précise de la loi en $(E_m - E_0)^2$.

***Oxygène***. — Nous avons commencé, pour assurer notre technique expérimentale, par reprendre l'étude de $^{16}O\ (\gamma,n)\ ^{15}O$ publiée antérieurement avec beaucoup de détails par les Canadiens.

La première partie de ce travail a été faite avec une cible de BeO sous forme de parallélépipède de 2 × 2 cm de côté et de 2 mm d'épaisseur, obtenus par frittage au C. E. A.

Comme nous ne disposions pas encore de système analogique, nous avons irradié à saturation pendant 16 minutes (8 périodes) et nous cherchions à maintenir la stabilité du flux à environ 1 p. 100 avec un maximum de soins pendant les cinq dernières minutes. De plus, pour être certains que l'équilibre thermique était atteint à l'intérieur du bétatron, nous ne l'utilisions qu'après l'avoir fait fonctionner 10 minutes dans les conditions de l'expérience avant chaque mesure. La stabilité en énergie que nous avons obtenue à cette époque a été évaluée à ± 20 keV mais de nombreux recoupements nous ont montré qu'elle était probablement meilleure (± 10 keV).

Il nous était très difficile de faire des mesures au voisinage du seuil à cause du faible taux de comptage. 150 keV en dessous de ce que nous estimions être le seuil, nous avions un mouvement propre anormalement élevé, que nous pouvions difficilement attribuer à des impuretés.

Nous avons alors décidé de chercher à améliorer notre statistique en utilisant comme cible de l'eau bidistillée et comme appareil de détection, un compteur à liquide de contenance suffisante pour que l'épaisseur d'eau soit supérieure au parcours des $\beta^+$. Nous avons alors gagné un facteur 2,5 sur le taux de comptage et un facteur 2 sur le mouvement propre, soit au total un facteur 5.

L'irradiation se faisait dans un cylindre de plexiglas dont l'axe était parallèle au faisceau.

Ceci nous a permis de constater que le seuil se situait 400 keV plus bas que nous ne l'avions supposé et que c'est seulement la première discontinuité importante que nous avions jusqu'alors considérée comme étant le seuil.

Remarque. — Au cours de nos mesures avec BeO nous avons observé un verdissement important des échantillons après de nombreuses irradiations. On peut attribuer ce verdissement à la formation de centres F dans le cristal.

Le résultat de nos mesures est consigné dans le tableau suivant (fig. 5).

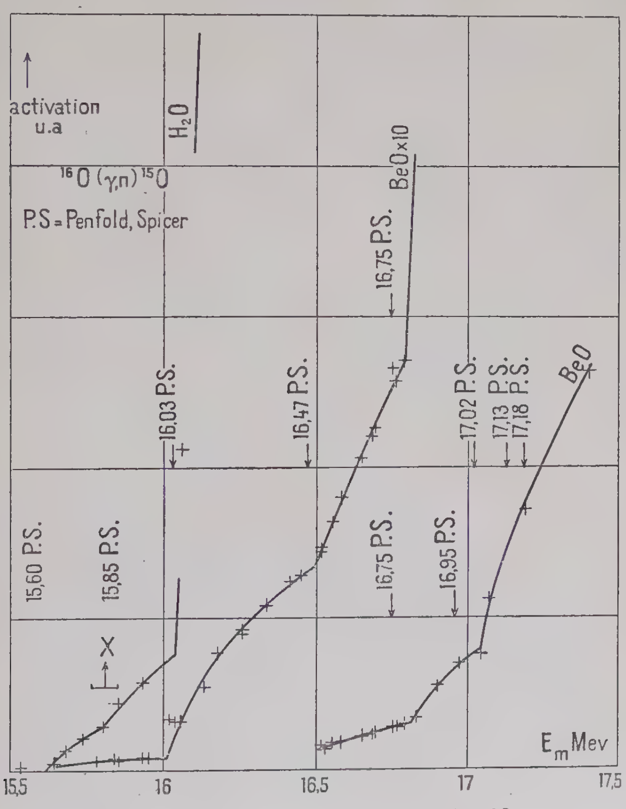



Fig. 5. — Courbe d'activation de $^{16}O$.

Position des discontinuités dans la courbe d'activation de $^{16}O$

| *Seuil (MeV)* | *Energie des discontinuités (MeV)* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15,60 (±0,05) | (15,8) | 16,03 | 16,50 | (16,7) | 16,82 | 17,04 |

*Ecart entre les discontinuités (keV)*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 230 | 470 | 200 | 120 | 220 |

***Phosphore.*** — Le phosphore était signalé dans la systématique de Sher, Halpern et Mann (75), comme ayant une courbe d'activation répondant à l'équation $A = k\ (E_m - E_0)^{3,1}$, ce que nous désirions vérifier. Par ailleurs, sa période courte 2,3 minutes et ses $\beta^+$ énergiques : 3,2 MeV rendent ce corps particulièrement commode à étudier. Les expériences ont duré 8 mois, et ont porté sur plus de 150 mesures qui ont été effectuées en deux périodes.

La première période nous a permis de dégrossir le problème. La deuxième période nous a permis, grâce à des conditions exceptionnellement favorables, de mesurer tous les points reportés sur la courbe.

En effet, le bétatron Allis-Chalmers que nous utilisons est un appareil industriel qui a plusieurs faiblesses lorsque l'on veut l'utiliser pour faire des mesures précises et reproductibles : durée très courte de la vie de l'ampoule d'accélération, insuffisance de puissance du thyratron et de l'ignitron de commande de l'expansion. Pendant plusieurs mois nous n'avons pu faire que de petites fractions de courbe avant d'être arrêtés par la défaillance d'un de ces éléments. En particulier, le mauvais fonctionnement de l'ignitron provoquait un retard dans le déclenchement de l'expansion, comme l'a mis en évidence dernièrement M. Tzara du C. E. A., ce qui entraînait une modification de l'énergie. Au début de 1955 tous les éléments délicats se trouvant neufs en même

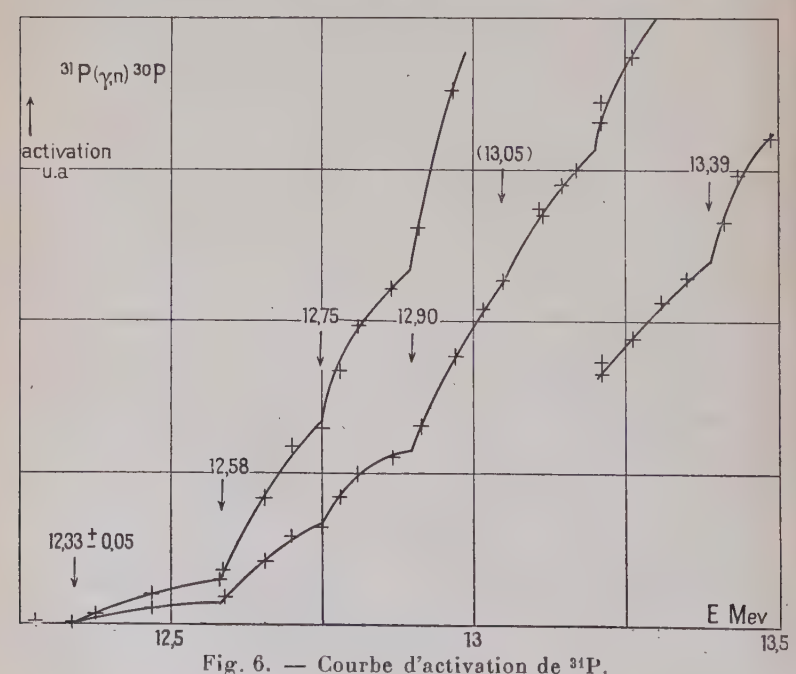



Fig. 6. — Courbe d'activation de ³¹P.

temps nous avons pu effectuer la série de mesures reportées qui synthétisaient et confirmaient nos résultats partiels antérieurs.

Les cibles étaient formées de phosphore rouge pulvérulent, spectroscopiquement pur, tassé dans de petites boîtes cylindriques de paraffine très pure de 25 mm de diamètre et de 8 mm d'épaisseur (le couvercle de la boîte faisait 1 mm d'épaisseur).

Les irradiations se faisaient pendant 15 minutes soit 6 périodes, ce qui était voisin de la saturation à la stabilité près du flux du bétatron. Comme dans le cas de l'oxygène, nous faisions une expérience préliminaire avant chaque mesure pour atteindre l'équilibre thermique.

Contrairement au cas de l'oxygène, où nous avions un assez grand nombre de points entre le seuil et la première discontinuité, nous avons dû limiter ici le nombre de points, les taux de comptage étant trop faibles.

Position des discontinuités
dans la courbe d'activation de $^{31}P$ (fig. 6)

| *Seuil (MeV)* | *Energie des discontinuités (MeV)* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 12,33 ± 0,05 | 12,58 | 12.75 | 12,90 | 13,18 | 13,38 |

*Ecart entre les discontinuités (keV)*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 250 | 170 | 150 | 280 | 200 |

**Chlore.** — A la suite de l'étude de $^{31}P$ et ayant mis en évidence des discontinuités décelables, nous avons voulu, tout en utilisant la même technique, faire des mesures dans le cas de Z plus élevé. Nous avons choisi le $^{35}Cl$. Le cas de cet isotope est déjà plus délicat du fait que la radioactivité mesurable était celle induite par la réaction $^{35}Cl$ $(\gamma,n)$ $^{34}Cl$, le $^{34}Cl$ étant situé à 142 keV au-dessus de l'état fondamental du $^{34}Cl$. Cet état excité a une période de 37,29 ± 0,04 minutes facile à mesurer alors que le fondamental échappe à nos moyens du fait de sa vie moyenne de 1 seconde.

De plus, au voisinage immédiat du seuil mesuré, nous avons été gênés par la réaction $^{37}Cl$ $(n.\gamma)$ $^{38}Cl$ qui produit un émetteur $\beta^-$ de 37,29 ± 0,04 minute et qui est provoquée par le flux de neutrons issu des réactions $(\gamma,n)$ sur le plomb de protection du bétatron. Pour tenir compte de ce parasite, nous avons fait plusieurs mesures en dessous du seuil et avons extrapolé la courbe obtenue. Cet effet reste cependant au niveau d'une simple correction assez faible, comme on peut le voir sur la courbe.

Les cibles étaient constituées de pastilles de $C_2Cl_6$ obtenues par compression de la poudre à 30 tonnes. Les pastilles avaient 30 mm de diamètre et pesaient 9 g. L'hexachloréthane a été préalablement purifié

par M. May du laboratoire Curie par sublimation puis recristallisation dans l'alcool et dans l'eau. Pour éviter la sublimation du produit pendant l'étude, les pastilles étaient enrobées d'une mince couche de paraffine (1/10 de millimètre d'épaisseur).

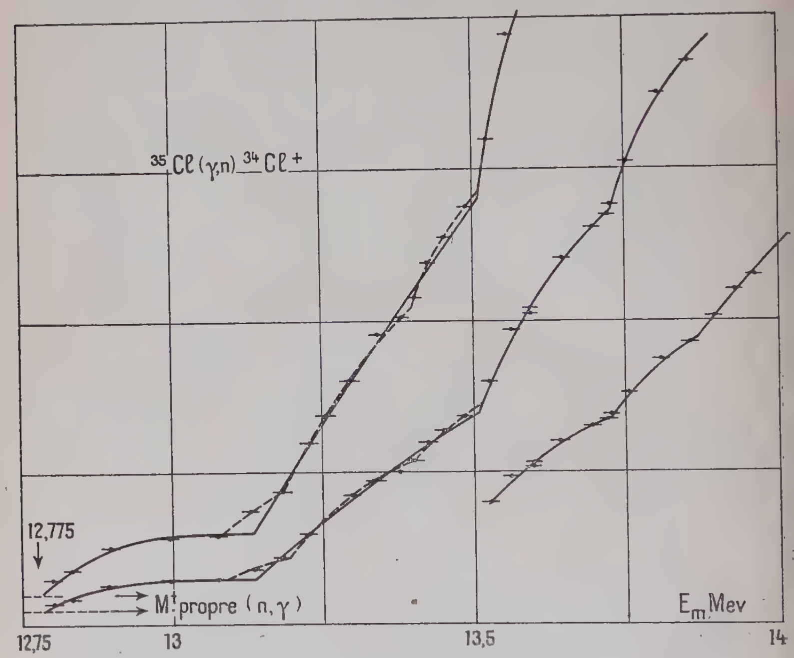



Fig. 7. — Courbe d'activation de $^{35}$Cl.

Les mesures sont consignées dans le tableau suivant (fig. 7) :

| *Seuil (MeV)* | *Energie des discontinuités (MeV)* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 12,79 ± 0,07 | 13,13 | (13,37) | 13,51 | 13,72 | 13,89 | 14,1 |

| *Ecart entre les discontinuités (keV)* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 340 | 240 | 140 | 210 | 170 | 210 |

**Seuils.** — Rien ne permet en principe, si l'on admet que l'absorption des γ par les noyaux se fait par raies séparées, d'affirmer que le seuil correspond exactement à un niveau d'absorption. Par conséquent, dans les différents cas étudiés où nous recherchions justement les discontinuités, il est très probable que les seuils réels sont inférieurs aux seuils mesurés. Il est évidemment bien difficile de juger de combien. Ceci

est corroboré par le fait que, dans tous les cas, comme on peut le voir sur les figures, la courbure est dirigée vers le bas dès le seuil mesuré, ce qui indique la présence d'une raie. L'utilisation d'un accélérateur linéaire donnant un flux 20 fois plus grand pour une même définition d'énergie, permettra peut-être de mieux préciser cette question.

L'oxygène nous a servi de point d'étalonnage et nous avons admis que le seuil réel répondait effectivement au seuil mesuré. Dans ces conditions, le seuil de $^{31}P$ s'établit à 12,33 ± 0,05 MeV. Connaissant la masse de $^{31}P$, il est donc possible de trouver celle de $^{30}P$ : 29 987 882 ± 95 UMA. Cette valeur, plus précise que celle connue lors de notre publication (6) s'est trouvée améliorée et confirmée par Wapstra (84) qui donne 29 987 885 ± 48 UMA. De plus, $^{30}P$ est radioactif et émet un $\beta^+$ pour aboutir à $^{30}Si$, élément stable dont on connaît la masse avec une bonne précision. Ceci nous a permis de trouver une énergie maximum des $\beta^+$ du $^{30}P$ de 3,23 ± 0,12 MeV en bon accord avec le résultat 3,24 ± 0,06 MeV obtenu par Green et Richardson (30) au spectromètre magnétique.

Partant du même étalonnage, nous avons trouvé pour le seuil de la réaction $^{35}Cl$ ($\gamma$,$n$) $^{34}Cl$ la valeur de 12,79 ± 0,07 MeV. La transition $^{34}Cl^* \rightarrow {}^{34}Cl$ est un $E_3$ de 142 MeV. Le seuil de la réaction $^{35}Cl$ ($\gamma$,$n$) $^{34}Cl$ est donc à 12,65 ± 0,07 MeV, ce qui donne une masse de 33 984 781 ± 133 UMA pour $^{34}Cl$. Cet isotope émet un $\beta^+$ dont on peut calculer l'énergie : 4,54 ± 0,16 MeV, ce qui est en bon accord avec le chiffre 4,50 ± 0,03 donné par Green et Richardson (30).

**Sections efficaces.** — Spectre de freinage — La forme qui en a été donnée théoriquement par Schiff est analytiquement assez compliquée et se prête mal aux calculs. De plus, étant donné les hypothèses qui en sont à la base, le résultat ne peut être juste dans la partie la plus énergique du spectre. Les travaux expérimentaux de vérification (55) (86) ont donné un accord à environ 10 p. 100 près dans la partie médiane du spectre.

De manière à simplifier les calculs, nous avons systématiquement utilisé pour représenter cette courbe la forme analytique simple $N(W) = \sqrt{E_m - W}/W$.

$E_m$ = énergie maximum du spectre, W, énergie du photon considéré.

Dans la limite des erreurs expérimentales, cette représentation est en bon accord avec la théorie et avec ses vérifications, tout au moins dans la partie la plus énergique du spectre.

Au voisinage de l'énergie maximum, aucune théorie n'est actuellement valable et aucune tentative expérimentale n'a été faite. Cependant si l'on accepte l'hypothèse des niveaux étroits d'absorption par les noyaux, on peut, à la limite, représenter la section efficace par une fonction $\delta$. Dans ces conditions, $E_0$ étant le seuil de la réaction, la

courbe d'activation devient $A = \sqrt{E_m - E_0}/E_0$. Au voisinage d'une discontinuité on aurait alors une courbe en $\sqrt{E_m - E_0}$. On peut effectivement constater que ceci donne une bonne représentation des courbes expérimentales.

Lorsque les mesures de vérification deviendront plus précises, il sera probablement indispensable de changer ce point de vue empirique, actuellement suffisant.

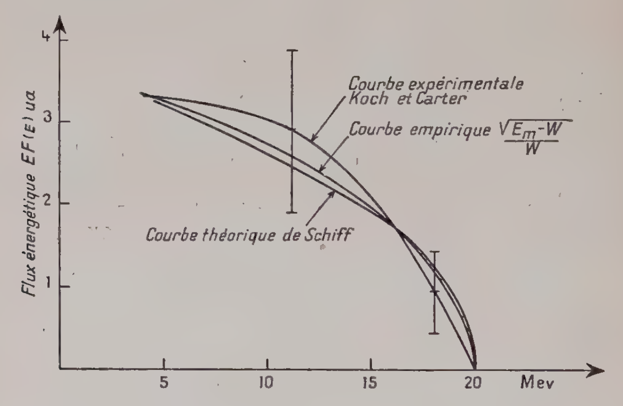



Fig. 8. — Courbes de freinage normalisées à 16 MeV, $E_m = 20$ MeV.

Calcul des sections efficaces. — La forme que nous avons adoptée pour représenter la courbe de freinage nous permet de faire d'une façon très simple le calcul de la section efficace couramment effectué à partir de la « photon difference methode ». Comme nous l'avons déjà dit, la courbe d'activation peut se représenter sous la forme :

$$A = \frac{\int_{E_0}^{E_m} \sigma_a(W) \frac{\sqrt{E_m - W}\, dW}{W}}{\int_0^{E_m} \sqrt{E_m - W}\, dW}.$$

Si l'on considère la largeur des raies comme infiniment petite et si l'on admet que la totalité de l'absorption a lieu par raies, on peut trouver la solution rigoureuse en posant :

$$\sigma_a(W) = \sum_i^n \alpha_i \delta(W - W_i),$$

$\alpha_i$ étant la section efficace intégrée de la raie $i$ à l'énergie $W_i$. On arrive alors à $(2A/3)E_m^{3/2} = \sum_i^n \alpha_i \sqrt{E_m - W_i} S(E_m - W_i)/W_i$ avec :

$$S(E_m - W_i) = 1 \qquad E_m \geqslant W_i$$
$$= 0 \qquad E_m < W_i.$$

On est amené à la résolution d'un système linéaire triangulaire récurrent, l'activation au point $W_i + 1$ donnant la valeur de $\alpha_i$. On voit cependant que le résultat est obtenu par des différences successives et de ce fait qu'il doit être sensible à la différence d'énergie séparant les discontinuités.

C'est en partant de cette méthode de calcul que nous avons obtenu les sections efficaces relatives des différentes raies. Comme nous n'avons fait aucune mesure absolue, nous nous sommes basés dans le cas de l'oxygène sur les chiffres publiés par Katz et al. d'une part et par Penfold et Spicer d'autre part. Pour cela nous avons normalisé nos résultats sur la section efficace intégrée de la raie située à 16,03 MeV. Le tableau suivant donne la comparaison entre les différents résultats.

| Énergie des discontinuités en MeV | Sections efficaces intégrées des raies en keV.barns | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Basile et Schuhl norm. sur Katz et al. | Katz et al. | Basile et Schuhl norm. sur P. S. | Penfold et Spicer |
| 15,6 | | | 0,0022 | |
| 15,8 | | | 0,0021 | 0,0046 |
| 16,03 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,04 |
| 16,5 | 0,048 | 0,05 | 0,032 | 0,027 |
| 16,7 | 0,035 | 0,18 | 0,023 | 0,041 |
| 16,82 | 0,36 | 0,84 | 0,24 | 0,084 |

Les ordres de grandeur sont cohérents mais la précision des sections efficaces est évidemment très faible, ce à quoi l'on pouvait s'attendre. Par contre, la comparaison entre les énergies des raies est beaucoup plus favorable :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Basile et Schuhl (6) . | (15,8) | 16,03 | 16,5 | (16,7) | 16,82 | 17,04 |
| Haslam al. (39) . . | 15,84 | | 16,56 | 16,72 | 16,96 | |
| Katz al. (48) . . . | 15,9 | | 16,4 | 16,7 | 16,9 | 17,1 |
| Penfold Spicer (77) . | 15,85 | 16,03 | 16,47 | 16,75 | 16,95 | 17,02 |

Nous n'avions pas cru pouvoir signaler la discontinuité de 15,8 MeV dans notre article cité, mais le résultat de Penfold et Spicer est nettement confirmé par nos points expérimentaux. Nous l'avons donc incluse ici.

Par contre, dans notre note nous avions signalé une discontinuité à 16,7 MeV et une analyse plus précise de la courbe montre que la précision de nos mesures et le nombre de points mesurés sont insuffisants pour pouvoir réellement définir avec précision la position de la discontinuité.

Enfin, notre but n'étant pas de faire toute la courbe de $^{16}O$ mais seulement de préciser notre technique expérimentale, nous avons arrêté nos mesures après 17,1 MeV pour pouvoir faire le $^{31}P$ avant que la chambre d'accélération n'arrive en fin de vie.

Dans le cas du phosphore où aucune autre mesure n'existe, nous nous sommes basés, pour calculer les sections efficaces des raies, sur la courbe publiée par Montalbetti et al. (60) Nous avons calculé sur cette courbe la section efficace intégrée jusqu'à 13,4 MeV et nous avons admis qu'elle était la somme des sections efficaces intégrées de toutes les raies d'énergie inférieure. La précision de la courbe et la méthode de calcul sont donc telles que le résultat n'est que très approximatif en valeur absolue. Il est le suivant :

| Énergie en MeV des raies. . . . . | 12,33 | 12,58 | 12,75 | 12,90 | (13,05) | 13,18 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\int \sigma(W) dW$ en keV. barns. . . . . | 0,065 | 0,284 | 0,235 | 0,523 | 0,232 | 0,660 |

La discontinuité de 13,05 MeV n'est pas très bien définie, nous la signalons à titre indicatif.

On constate que les discontinuités sont plus rapprochées que dans le cas de $^{16}O$ mais dans des proportions relativement faibles. Par contre, les sections efficaces intégrees des raies sont nettement plus grandes surtout au voisinage du seuil.

Dans le cas du chlore, nous n'avons pu trouver dans la littérature aucun élément nous permettant d'avoir un ordre de grandeur des valeurs absolues de section efficace et nous nous sommes contentés de calculer les sections efficaces relatives en unités arbitraires.

| Énergie en MeV des raies (1). | 12,79 | 13,13 | (13,37) | 13,51 | 13,72 | 13,89 | 14,1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma(W) dW$ en u. a . . . . | 1,15 | 3,8 | | 2,29 | 7,4 | 5,17 | 3,58 |

(1) Etant donnée la forme de la courbe d'activation, il semble évident qu'il existe des discontinuités plus faibles entre celles qui ont été mises en évidence.

Dans tous les cas nous avons arrêté les mesures lorsque les conditions de travail sur le bétatron changeaient à cause du remplacement d'un des éléments. Depuis l'époque où ces résultats ont été obtenus, nous n'avons pas pu retrouver des conditions de travail nous permettant des mesures reproductibles.

**Largeur des raies.** — Actuellement on ne connaît pas de façon précise la largeur des raies d'absorption. Le problème est d'autant plus délicat à résoudre que l'on n'a pas non plus la forme précise de l'extrémité de la courbe de freinage.

Tout d'abord, nous admettrons comme nous l'avons déjà dit la forme $N(W) = \sqrt{E_m - W}/W$ pour le spectre. Dans ce cas le terme en $1/W$ est sans importance et nous négligerons son apport. Pour représenter la raie, nous emploierons la méthode classique dans les études de diffusion en utilisant la forme de courbe de résonance :

$$\sigma(W) = 1/[(W - W_0)^2 + (\Gamma/2)^2]$$

$W_0$ étant l'énergie du maximum et $\Gamma$ la largeur à mi-hauteur.

La courbe d'activation peut alors s'écrire :

$$A = A_0 \int^{E_m} \frac{\sqrt{E_m - W}\, dW}{(W - W_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

ce qui, par un calcul simple, mène à :

$$A = k\sqrt{t + \sqrt{t^2 + 1}}$$

où :

$$t = 2(E_m - W_0)/\Gamma.$$

Nous avons calculé les courbes $A(\Gamma, E_m)$ pour une section efficace intégrée totale identique de la raie et pour $\Gamma = 20$, 10, 5 et 2 keV.

Sur le réseau de courbes on voit :

*a*) que si la largeur est faible ($<$ 20 keV) l'évaluation de la largeur de la raie ne peut se faire que par une étude très précise du voisinage de la discontinuité ;

*b*) que $\Gamma$ influence très peu la forme de la courbe aussitôt que $W_0$ est dépassé.

Cette dernière constatation permet de vérifier le bien-fondé de notre hypothèse concernant l'extrémité de la courbe de freinage. En effet, dans le cas particulièrement clair de la raie importante de 16,03 MeV de $^{16}O$ toute la partie de courbe comprise entre 16,47 MeV a bien la 16,03 MeV et forme $\sqrt{E_m - E_0}$.

Par contre, il est véritablement très difficile de juger de la largeur véritable des raies. Penfold et Spicer ont essayé de faire cette étude

justement pour la raie de 16,03 MeV et concluent à une largeur de 18 ± 5 keV. Cependant, tout leur raisonnement est basé sur la courbe de Schiff dont on sait qu'elle ne peut pas être juste dans cette région à cause des hypothèses de départ (calcul de perturbations au premier ordre). De plus, la prise en compte des effets multiples dus à l'épaisseur de la cible à partir du travail de Schiff non publié sur cette question, peut être soumise à la même critique. Enfin, si l'on se reporte au réseau de courbes de la figure 11 et si on admet les ordres de grandeur avancés par ces auteurs, la seule zone pouvant donner un renseignement valable sur la largeur est celle comprise entre 15,99 et 16,03 MeV et ces auteurs n'y disposent que de données expérimentales insuffisamment précises. Il semble donc hors de portée de la précision des mesures actuelles d'obtenir un renseignement véritablement sûr à ce propos.

Par ailleurs, si on admet que les raies sont fines, il doit être possible de les mettre en évidence par absorption. M. Tzara (*) du C. E. A. a fait une telle tentative en utilisant la raie de très forte section efficace de 23 MeV de $^{12}C$. Dans cette expérience une rondelle de graphite servait de moniteur, une barre de graphite de 1 cm servait d'absorbeur et une rondelle de graphite identique à la première de détecteur après absorption. Les ordres de grandeur étaient calculés de telle sorte que le phénomène d'absorption nucléaire à détecter devait être 10 fois supérieur aux erreurs statistiques ou expérimentales. Le résultat de la mesure a montré qu'aucun effet d'absorption nucléaire sélective n'était visible, ce qui implique pour la raie considérée un étalement d'au moins 400 keV. M. Tzara conclut alors que les raies d'absorption sont très larges et de l'ordre de 100 keV ou plus, même au voisinage du seuil, ce qui n'est pas en contradiction avec nos propres résultats et donne par ailleurs l'explication de la grande difficulté qui existe de mettre en évidence les niveaux nucléaires dans les éléments moyens et lourds où ces niveaux se rapprochent.

**Loi en** $(E_m - W)^2$. — Nous avons cherché à voir dans quelle mesure la loi parabolique de l'activation au voisinage du seuil représentait un comportement général et en particulier nous avons tracé la courbe en racine carrée pour le $^{31}P$ et $^{35}Cl$ (fig. 9 et 10). Nous ne l'avons pas fait pour l'oxygène car cet élément ayant des discontinuités très éloignées et étant un élément très léger, une analyse n'aurait pas grand sens dans ce cas.

On peut constater qu'une droite interpole très bien les résultats moyens répartis sur plusieurs discontinuités. Nous allons essayer d'en donner une explication.

(*) Communication privée.

Le problème qui nous intéresse étant celui des réactions $(\gamma,n)$ au voisinage du seuil, il nous a semblé que toute l'interprétation devait être liée à la possibilité de sortie des neutrons dans cette région. Pour cette

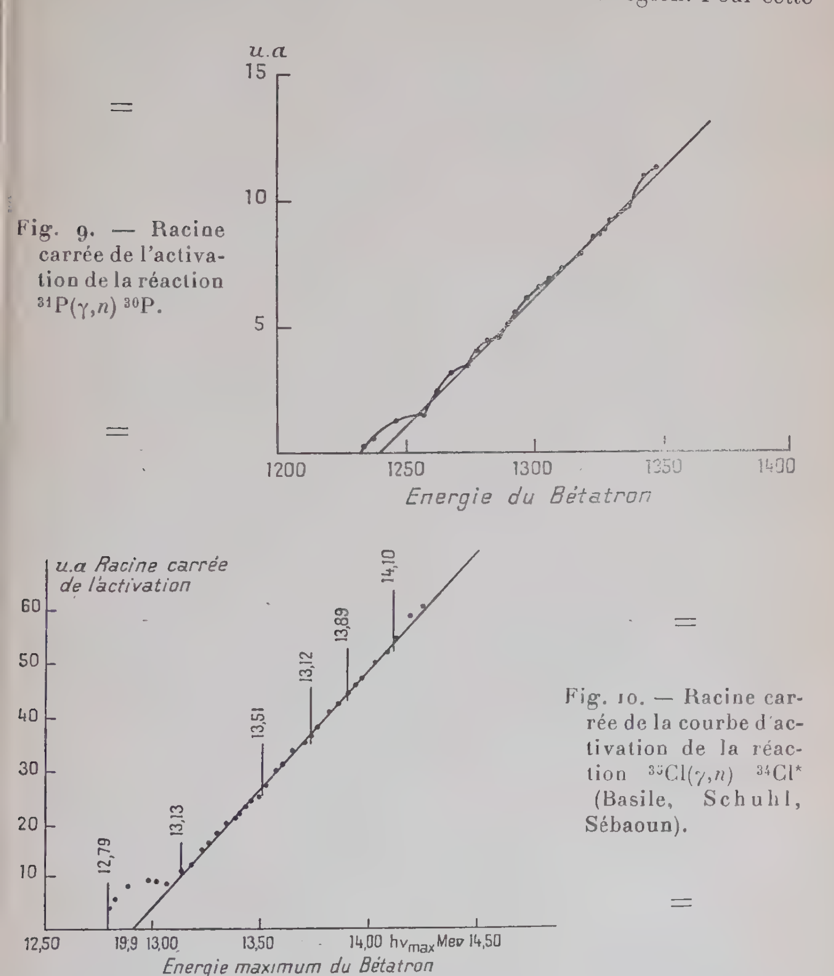



Fig. 9. — Racine carrée de l'activation de la réaction $^{31}P(\gamma,n)\,^{30}P$.

Fig. 10. — Racine carrée de la courbe d'activation de la réaction $^{35}Cl(\gamma,n)\ ^{34}Cl^*$ (Basile, Schuhl, Sébaoun).

étude, nous nous appuierons sur le développement fait dans *Theoretical Nuclear Physics* de Blatt et Weisskopf (*) (85).

Dans la théorie du noyau composé, la section efficace $(\gamma,n)$ peut être

(*) Nous avons été orientés dans cette voie par une discussion avec P. Axel déjà cité et par la lecture de son compte rendu dactylographié : *Implications of the photonuclear effect on* $^{90}Zr$.

considérée comme le produit de la section efficace d'absorption des $\gamma$ par la probabilité d'émissin des neutrons:

$$\sigma_{(n)} = \sigma_a(W)P_n(W).$$

P (W) est nul jusqu'au seuil $E_0$ et l'on peut écrire :

$$P_n(W) = P_n(W - E_0) \text{ pour } W > E_0$$
$$P_n(W) = 0 \qquad \text{pour } W \leqslant E_0.$$

La probabilité d'émission d'un neutron peut alors s'écrire :

$$P_n(W - E_0) = \Gamma_n(W - E_0) \Big/ \sum \Gamma_i(W)$$

où les $\Gamma_i$ sont les rapports d'embranchement selon les différentes voies possibles : $(\gamma\gamma')$ $(\gamma\alpha)$ $(\gamma p)$ $(\gamma n)$.

Au voisinage du seuil, à moins d'une discontinuité très grande difficile à concevoir, $\Sigma\Gamma_i$ doit être une fonction lentement variable alors que $\Gamma_n(W - E_0)$ part de o et n'atteint qu'assez loin une valeur suffisante pour modifier la somme. Nous l'admettrons et la dépendance en énergie de P (W) est alors seulement due à $\Gamma_n(W - E_0)$. Pour évaluer cette variation nous utiliserons les « Coefficients de transmission » de la barrière de potentiel centrifuge qui sont fonctions du moment angulaire emporté par le neutron. Nous écrirons suivant Weisskopf :

$$\Gamma_l(W) = (2l + 1)\lambda\!\!\!^{-2} T_l(W)$$

où $\lambda\!\!\!^{-2}$ est le paramètre d'impact, qui ne jouera pas de rôle dans notre raisonnement. $l$ est le moment angulaire emporté par le neutron émergeant. La dépendance en énergie provient alors uniquement de $T_l(W)$ qui a la forme suivante pour les neutrons :

$$T_l(W) = \frac{4Xxv_l}{X^2 + (2xX + x^2v)'_l v_l}$$

où :

$$x = kR \qquad X = KR$$

avec :

$$R = \text{rayon du noyau}$$

et :

$$k = \sqrt{2M(W - E_0)}/\hbar \qquad K = \sqrt{2M(W - E_0 + V_0)}/\hbar$$

M est la masse du neutron ; $V_0$ la hauteur du potentiel nucléaire à l'intérieur du noyau (20 MeV).

Les $v_l$ et $v'_l$ ont la forme suivante :

$$v_0 = 1 \qquad v'_0 = 1$$
$$v_1 = x^2/1 + x^2 \qquad v'_1 = 1/x^2 + (1 - 1/x^2)^2$$
$$v_2 = x^4/9 + 3x^2 + x^4 \qquad v'_2 = (1 - 21/x^2 + 45/x^4)^2 + (45/x^3 - 6/x)^2.$$

Si l'on effectue le calcul dans le cas de l'oxygène, on trouve :

$$x = 0{,}88\sqrt{W - E_0} \qquad X = 0{,}88\sqrt{W - E_0 + V_0}.$$

Au voisinage du seuil, et tant que $x/X$ est petit, nous voyons que le coefficient de transmission se réduit à $T_l = xv_l/X$ et se trouve donc équivalent au voisinage du seuil à $(W - E_0)^{l+1/2}$.

En ce qui concerne la courbe d'activation, ceci entraîne une forme en :

$$A(W) = \int_{E_0}^{E_m} \sqrt{E_m - W}(W - E_0)^{l+1/2} dW = (E_m - E_0)^{l+2},$$

c'est-à-dire une parabole lorsque le neutron sort avec $l = 0$, une cubique lorsqu'il sort avec $l = 1$, etc., dans la mesure où l'on admet, ce qui est très probable en général, que $\sigma_a(W)$ varie lentement au voisinage du seuil.

Comme $\Gamma \simeq (2l + 1)T_1$, les neutrons $l = 0$ sont très favorisés au voisinage du seuil. Par contre, lorsque $(W - E_0)$ devient grand ce sont les neutrons de moments angulaires élevés qui sont favorisés. Mais alors $v_l$ tend vers 1 et l'on retrouve encore la forme $T_l = \sqrt{E_m - E_0}$ d'où $A = (E_m - E_0)^2$ quel que soit $l$, mais à une distance suffisante pour que les $v_l$ tendent vers 1.

Ce raisonnement tend donc à prouver, en s'appuyant sur la constatation expérimentale selon laquelle l'activation peut être représentée avec une très bonne représentation et assez loin du seuil par la formule $A = (E_m - E_0)^2$, que les formes observées pour les débuts de courbes d'activation jusqu'à 1 ou 2 MeV au-dessus du seuil, sont presque exclusivement gouvernées par la traversée des barrières de potentiel centrifuge par les neutrons.

Dans notre cas, la grosse difficulté d'interprétation provient de ce que nous n'avons pas de courbes continues, mais des raies relativement espacées où un comportement moyen peut seul être envisagé.

Si les hypothèses faites sont complètement vérifiées, on doit donc, sauf au voisinage immédiat du seuil, où le moment angulaire des neutrons sortant est déterminant, avoir pratiquement une parabole jusqu'à plusieurs MeV au-dessus du seuil (tant que $x/X$ est petit vis-à-vis de $l$). Diverses circonstances peuvent cependant modifier cette allure générale. En particulier si pour une énergie déterminée dans cette zone on a une brusque variation de sections efficaces d'absorption (levée de certaines interdictions par exemple) on peut avoir une modification apparente du seuil déduit par extrapolations de la courbe en racine carrée. Le cas de l'oxygène, élément très léger, à forte organisation interne en particule $\alpha$, est très difficile à étudier de ce point de vue. Par contre, le phénomène semble se produire à 12,58 MeV pour $^{31}P$ et à 13,13 MeV pour $^{35}Cl$.

De toutes façons, au-dessus des discontinuités que nous venons de signaler, le comportement moyen des courbes de $^{31}P$ et $^{35}Cl$ est bien en $(E_m - E_0)^2$.

**Polarités.** — Penfold et Spicer ont basé leur interprétation concernant les polarités des rayonnements absorbés sur les largeurs de rayonnement qu'ils calculent par la formule :

$$\int \sigma(W) dW = 7{,}7 S_0 I G_n / E_i^2$$

où $G_n = \Gamma_n / (\Gamma_n + \Gamma_p)$, notation déjà utilisée et en négligeant les effets $(\gamma,\gamma')$ et $(\gamma,\alpha)$. $S_0 = 2J + 1/2(2I + 1)$.

J est le spin du noyau composé, I, le spin du noyau cible et $E^i$ l'énergie en MeV du niveau du noyau composé.

Le calcul de $G_n$ demande la connaissance de la section efficace $(\gamma,p)$ ce qui nous interdit d'utiliser cette méthode dans les cas du $^{31}P$ et $^{35}Cl$ où aucune étude n'a encore été faite sur les $(\gamma.p)$.

Les points de comparaison employés par ces auteurs sont d'une part les formules empiriques publiées par Wilkinson :

$$\Gamma(E_1) = 0{,}022 A^{2/3} E_i^3 / (2J + 1),$$
$$\Gamma(M_1) = 0{,}003 E_i^3.$$

D'autre part, la formule théorique de Weisskopf (85) :

$$\Gamma(E_2) = 6{,}3 \,.\, 10^{-3} E^5$$

établie à partir de l'hypothèse stricte que la transition ne met en jeu que le mouvement d'un seul proton.

De plus, l'interprétation de ces auteurs dans le cas de $^{16}O$ se base sur le modèle des couches et n'envisage pas la possibilité d'un mouvement collectif.

Les bases de départ sont les suivantes : l'état fondamental de $^{16}O$ est un $0+$, celui de $^{15}O$ un $1/2-$. Le premier niveau excité connu de $^{15}O$ est suffisamment élevé pour qu'on puisse admettre que le noyau de $^{15}O$ est toujours laissé dans son état fondamental dans tout le domaine d'énergie qui nous intéresse. Enfin, $^{16}O$ étant à couches saturées, toute transition implique un changement de couche indépendant du changement de moment angulaire.

Etant donné les parités, l'absorption d'un $M_1$ ou $E_2$ ne peut aller qu'avec l'émission d'un neutron $l = 1$, l'absorption d'un $E_1$ nécessitant la sortie d'un neutron $l = 0$. Les états dont peuvent sortir un neutron $l = 0$ sont les états $s$ et les neutrons $l = 1$ des états $p$.

Dans la mesure où l'on admet que les sauts individuels ont lieu à partir de l'état $p.1/2-$, le moins lié, on voit qu'il est toujours possible, à partir des exigences précédentes, de satisfaire à la fois les conditions

de spin et de parité. Par ailleurs, l'utilisation rigoureuse du modèle des couches dans le cas d'excitation à des niveaux d'énergie aussi élevés que ceux qui nous intéressent ne nous paraît pas absolument justifiée, De toute façon, nous ne croyons pas qu'il soit possible de retenir l'exclusion des $M_1$ proposée par les auteurs américains. Enfin, les formules empiriques de Wilkinson ont été établies dans des conditions tellement différentes de celles qui concernent la résonance géante qu'il nous semble véritablement difficile de conclure sur ces bases.

Dans un autre ordre d'idées, comme nous venons de le voir, l'allure de la courbe d'activation ne nous permet pas d'utiliser les conclusions du paragraphe précédent dans le cas beaucoup trop complexe de $^{16}O$.

Pour $^{31}P$, on sait que son niveau fondamental est un 1/2 +, celui de $^{30}P$ un 1 +. La parité impose donc que l'absorption d'un dipole électrique entraîne la sortie d'un neutron $l = 1$ et celle d'un $E_2$ ou d'un $M_1$ la sortie d'un neutron $l = 0$, tout au moins au voisinage du seuil. Indépendamment des réserves que nous avons faites sur le calcul de Penfold et Spicer, ici nous ne pouvons de toute façon pas le faire étant donné qu'aucune mesure ($\gamma,p$) n'a été faite sur ce corps. Notre seule possibilité reste donc l'utilisation de la forme de la courbe d'activation. Or, la première discontinuité se trouve à 250 keV au-dessus du seuil et la courbe montre que la loi générale n'est suivie qu'à partir de cette discontinuité. Il ne nous semble pas possible de conclure dans ces conditions.

Par ailleurs, on connaît un niveau à 0,8 MeV de $^{30}P$ (55). Les conditions énergétiques font donc que dès 13,03 MeV une nouvelle voie est ouverte à la sortie des neutrons ; or nous n'observons aucune modification de l'allure générale de la courbe si ce n'est la présence de la discontinuité citée qui pourrait peut-être être attribuée à l'ouverture de cette voie.

Pour $^{35}Cl$, le problème se complique encore du fait que nous avons fait toute la mesure d'activation à partir de $^{34}Cl^*$ qui est un état isomère de 142 keV et de spin 3 + du $^{34}Cl$ (spin 0 +). L'installation d'un appareillage de détection directe des neutrons que nous n'avons pas encore pu faire à Villejuif pourrait nous permettre de comparer les sections efficaces selon les deux voies.

## CHAPITRE IV

### Conclusions.

De cette étude il ressort que l'existence des discontinuités dans les éléments moyens est bien établie. D'autre part, étant donné la forme des discontinuités et même en tenant compte de notre connaissance impar-

faite de la courbe de freinage, il semble extrêmement difficile d'attribuer ce phénomène à autre chose qu'à des raies d'absorption. A la suite du travail de Tzara, il semble qu'on doive attribuer à ces raies une largeur assez considérable, de l'ordre de 100 keV contrairement à ce qu'ont admis tous les auteurs précédents. La question se pose alors de savoir si ces raies peuvent être considérées comme des résonances géantes, ce à quoi il nous est impossible de répondre actuellement. Par contre il semble que la résonance géante d'absorption dipolaire possède cette caractéristique d'être l'accumulation de niveaux séparés. Le paragraphe suivant aura pour but d'essayer de placer la résonance géante dans ce cadre.

**Étude de la résonance géante.** — Nous avons vu dans l'introduction les différentes théories proposées pour l'explication de la résonance géante. Deux interprétations extrêmes ont été proposées : d'une part celle de Wilkinson considérant les sauts de particules individuelles, d'autre part la théorie élaborée par Jensens et von Steinwedel (78) basée sur le modèle hydrodynamique.

Actuellement l'hypothèse des sauts individuels reste qualitative et s'inscrit dans le cadre du modèle des couches qu'on sait être très faibles pour la prévision des énergies de transition. Par contre la théorie hydrodynamique conduit à des résultats en accord avec l'expérience, au moins en ce qui concerne l'énergie du maximum de la résonance géante. Elle est basée sur l'image de Goldhaber et Teller (29) où le mode de vibration excité est un mouvement d'ensemble des protons par rapport aux neutrons. Cependant les seules forces prises en considération dans ce calcul sont celles qui dérivent du terme « d'énergie de symétrie » de la formule semi-empirique de Weiszäcker. Ce paragraphe sera consacré à l'étude détaillée de ce problème dans le but d'expliquer les résonances partielles qui sont à l'origine des discontinuités de la courbe d'activation.

***Règle de sélection.*** — Nous partons de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique et de l'équation de Schrödinger :

$$1/2M(p^2 + M^2\omega^2 r^2)\Psi = E\Psi \qquad (1)$$

On peut démontrer que la section efficace déjà utilisée dans l'introduction pour l'absorption dipolaire :

$$\sigma(W) = \frac{4\pi^2}{\hbar c}(E_f - E_i)\left|\sum_{i}^{A} e'_k < f \mid z_k \mid i >\right|^2$$

n'est différente de 0 que pour $W = \hbar\omega$.

Le reste du calcul a pour but la détermination de $\omega$.

Dans la mesure où nous pourrons définir le mouvement du noyau

par un potentiel harmonique donnant un $\omega$ déterminé nous pourrons donc appliquer la règle de sélection précédente qui nous donnera l'énergie de la transition dans le cas dipolaire. Cette énergie sera assimilée à l'énergie du maximum de la résonance géante comme l'ont fait Goldhaber et Teller ainsi que Jensens et von Steinwedel. Nous étudierons ensuite le problème des discontinuités.

***Adaptation du calcul de Jensens et von Steinwedel.*** — D'après les idées développées par ces auteurs, l'énergie mise en cause provient du terme $U = KA\left(\frac{N-Z}{A}\right)^2$ de la formule de Weiszäcker avec $K = 17{,}9$ MeV d'après Feenberg (23). Pour effectuer le calcul, considérons l'image de Goldhaber et Teller (fig. 11).

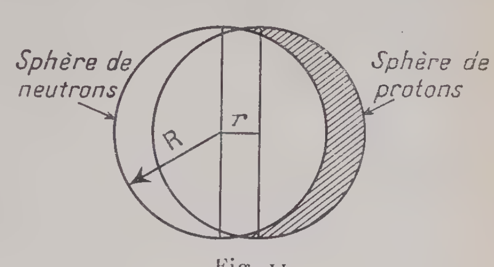



Fig. 11.

Lorsque les centres de la sphère des protons et de la sphère des neutrons s'écartent de $r$, dans la zone hachurée droite, la densité relative de protons Z/A vaut 1 et la densité relative de neutrons N/A vaut 0. La proportion relative de volume occupée de cette façon vaut $\frac{\pi R^2 r}{(4/3)\pi R^3} = 3r/4R$. L'apport d'énergie due à cette zone est donc :

$$U_p = KA(3r/4R)^2.$$

La zone gauche occupée par les neutrons fait un apport identique, d'où une énergie « de symétrie » totale :

$$U_0 = KA9r^2/8R^2 = 20{,}2A(r/r_0)^2A^{-2/3}.$$

Dans ces conditions, ayant comme masse réduite du système des deux sphères $(NZ/A)M_p$, on peut introduire cette énergie potentielle dans l'équation de Schrödinger, ce qui donne $(NZ/A)^2M_p/2 = 20{,}2AA^{-2/3}/r_0^2$, soit, pour la transition dipolaire responsable de la section efficace :

$$\hbar\omega = 59A^{-1/3}\,\text{MeV}$$

pour $r_0 = 1{,}42 \cdot 10^{-13}$ cm, ce qui est pratiquement le résultat de Jensens et von Steinwedel. La comparaison avec les résultats expérimentaux est très bonne pour les éléments légers mais assez mauvaise pour les éléments lourds (10 MeV au lieu de 14 MeV).

***Forces d'échange.*** — Nous allons chercher à améliorer ce résultat, mais avant d'utiliser les termes restants de la formule de Weiszäcker nous allons présenter le même problème sous un angle très diffé-

rent. Dans leur livre *Theoretical Nuclear Physics*, Blatt et Weisskopf (p. 127-134) ont consacré un chapitre à l'étude des forces d'échange. Ils partent de l'hypothèse que l'état d'équilibre du noyau à son état fondamental est essentiellement dû aux forces d'échange et évaluent l'énergie moyenne due à ces forces. Dans cette hypothèse, le noyau est stable lorsque les nucléons sont à des distances respectives moyennes $d = 0{,}9 r_0$. Dans cet état, l'énergie est stationnaire et vaut 8A MeV. Une évaluation de la courbe qualitative qu'ils publient permet de la représenter grossièrement au voisinage du minimum par une parabole $\alpha A(x/R)^2 - 8A = E(x/R)$ lors d'une augmentation $x/R$ du rayon nucléaire, ce qui correspond à une augmentation $x_0/d$ des distances inter-nucléons :

$$(x/R = x_0 A^{1/3}/r_0 A^{1/3}),$$

on a alors $\alpha = 80$ MeV, l'équation est valable pour l'ensemble du noyau. Pour calculer l'énergie apportée dans notre modèle par un déplacement des protons par rapport aux neutrons, considérons deux sphères concentriques de rayon $d$ s'écartant de $r$, l'augmentation de volume $3r/4d$ entraîne une augmentation linéaire des distances $r/4d$, comme en dilatométrie.

Par nucléon, l'énergie potentielle est donc $80(r/4d)^2$.

Dans le modèle adopté tous les nucléons ne sont pas en cause puisque le mouvement n'a lieu qu'entre les protons et les neutrons. Pour avoir l'énergie totale, nous multiplierons donc l'énergie par nucléon d'abord par N, nombre de neutrons, puis par Z/A, nombre relatif de nucléons par rapport auxquels se déplacent les neutrons. Comme $NZ/A^2 = 1/4$, nous arrivons donc à une énergie totale $U_e = 20A(r/4d)^2$ qui, introduite dans l'équation de Schrödinger, donne $\hbar\omega = 17{,}5$ MeV.

Dans cette hypothèse nous n'avons aucune variation avec A, ce qui est parfaitement normal, étant donné l'hypothèse dont nous sommes partis. Nous avons donc une valeur trop grande pour les éléments lourds et trop faible pour les légers. Ce calcul va cependant nous permettre d'introduire certains termes de la formule de Weiszäcker.

***Utilisation de la formule de Weiszäcker.*** — On sait que la formule de Weiszäcker s'écrit :

$$E = -14A + 13{,}5A^{2/3} + 17{,}9A((N-Z)/A)^2 + 0{,}6(Z(Z-1))/A^{1/3}.$$

Elle fait intervenir un terme « coulombien » : $0{,}6(Z(Z-1))/A^{1/3}$, qui dans notre cas ne peut apporter aucune contribution étant donné que nous avons supposé la sphère de protons indéformable, un terme en $((N-Z)/A)^2$ dont le calcul effectué au paragraphe 2 donne la contribution, et enfin, le terme de « volume » et le terme de « surface » dont nous allons maintenant calculer l'apport en admettant un comportement de forces d'échange comme au paragraphe précédent.

Tout d'abord, nous devons constater dans la formule de Weiszäcker que tout se passe comme si l'énergie de liaison était simplement proportionnelle au nombre de nucléons internes : $-14(A - A^{2/3})$, les nucléons superficiels n'amenant qu'une énergie très faible $-0,5A^{2/3}$. Nous négligerons cet apport et ne tiendrons compte que des nucléons internes.

Soit alors $\alpha(r/4d)^2$ l'énergie apportée par nucléons comme énergie de volume. De façon approchée nous aurons donc pour l'énergie totale :

$$\alpha(r/4d)^2((NZ)/A - ((NZ)/A)^{2/3}) + 20,2A(r/R)^2,$$

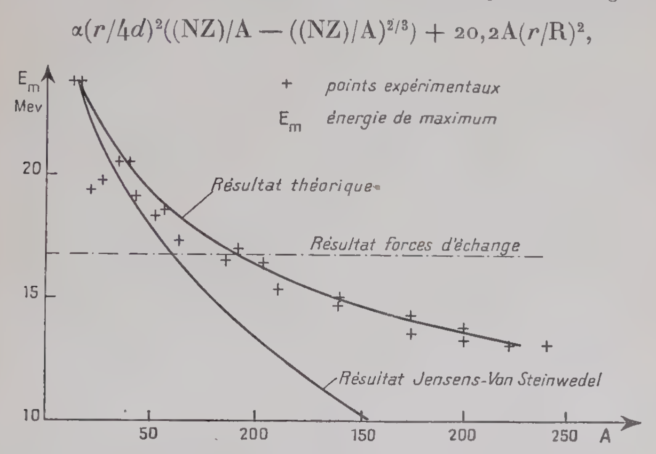



Fig. 12. — Comparaison des résultats théorique et expérimentaux concernant l'énergie du maximum de la résonance géante.

le dernier terme étant celui calculé à partir des forces de « symétrie » au paragraphe 2.

Cette énergie peut s'écrire :

$$(\alpha/51(1 - 1,6A^{-1/3}) + 20,2A^{-2/3})A(r/r_0)^2,$$

ce qui mène à :

$$\hbar\omega = 13\sqrt{20,2A^{-2/3} + \alpha/51(1 - 1,6A^{-1/3})}\ \text{MeV}.$$

Ceci donne en principe l'énergie du maximum de la résonance géante. Nous déterminerons $\alpha$ par comparaison avec le résultat de l'expérience pour $A = 200$ où l'on a sensiblement $E_m = 14,3$ MeV. On trouve ainsi $\alpha = 43,5$, d'où la formule générale :

$$\hbar\omega = 13\sqrt{20,2A^{-2/3} + 0,85(1 - 1,6A^{-1/3})}\ \text{MeV}$$

qui donne 24,3 MeV pour $A = 16$, 17,1 MeV pour $A = 80$, 14.3 MeV pour $A = 200$, ce qui est en excellent accord avec l'expérience (fig. 12).

Dans ce modèle, on peut constater la prépondérance considérable des orces de « symétrie », surtout pour les éléments légers. Or, les forces de « symétrie » dans notre modèle se comportent comme des forces de surface, ce qu'on voit très bien en se reportant à la mise en équation du paragraphe 2. On peut alors admettre qu'en moyenne l'énergie ainsi apportée par nucléons superficiels est $20,2A^{-1/3}(r/r_0)^2$. Si l'on veut alors envisager la possibilité, comme l'a fait Wilkinson, d'excitation par particules individuelles, on est amené à écrire :

$$(M_p/2)\omega^2 = 20,2A^{-1/3}1/r_0^2 \qquad \text{soit :} \qquad \hbar\omega = 29,2A^{-1/6}\text{ MeV},$$

ce qui conduit à des énergies de transition de 18,5 MeV pour $A = 16$ et de 12 MeV pour $A = 200$.

De même pour les nucléons internes on aurait une possibilité d'excitation individuelle définie par une énergie potentielle de $43,5(r/3,2r_0)^2 = 4,2(r/r_0)^2$, correspondant à $\hbar\omega$ moyen de 13 MeV.

On voit donc qu'on aboutit aussi bien dans l'hypothèse d'un mouvement d'ensemble que dans l'hypothèse de mouvements individuels de particules à des ordres de grandeur parfaitement acceptables et cohérents les uns avec les autres. De plus, la proximité des énergies de résonance dans ces différents cas serait de nature à expliquer l'existence de raies d'absorption séparées, chaque phénomène particulier pouvant se produire à l'énergie qui lui correspond, l'ensemble donnant l'apparence d'une résonance très large.

Au point de vue des sections efficaces, le fait que différentes configurations de mouvements peuvent entrer en ligne de compte ne modifie pas la règle des sommes tant que les fonctions d'onde utilisées sont solutions de l'équation de Schrödinger. Comme c'est notre cas, tout notre calcul n'apporte donc rien au sujet de la section efficace intégrée.

**Conclusions.** — Les expériences qui font l'objet de ce travail sont parmi les premières confirmations indépendantes des travaux originaux de l'équipe de Saskatchewan sur la structure fine de la courbe d'activation par $(\gamma,n)$ de $^{16}O$ et donne les premières mesures sur les discontinuités dans les éléments moyens. De ce fait le nombre de points de comparaison est faible. De plus, les réactions photonucléaires n'ayant encore fait l'objet que d'un nombre relativement limité de travaux, on manque de multiples renseignements, tant sur le plan théorique qu'expérimental pour pouvoir valablement interpréter les résultats de mesure.

Sur le plan technique nous avons réussi à obtenir par des moyens simples une stabilisation de l'énergie du bétatron à 0,1 p. 100 environ, ce qui prouve qu'on peut faire de la spectroscopie de précision à des énergies aussi élevées que celles envisagées ici, c'est-à-dire aux environs de 15 MeV, malgré les grosses difficultés dues au spectre de $\gamma$ délivré par le bétatron.

Sur le plan théorique, notre travail apporte un complément aux résultats obtenus par Goldhaber et Teller d'une part, Jensens et von Steinwedel d'autre part, en confirmant l'idée d'un mouvement collectif des protons par rapport aux neutrons comme phénomène principal. Il permet par ailleurs d'envisager un couplage de ces mouvements collectifs avec des mouvements individuels de particules comme l'avait supposé Wilkinson. Enfin, l'introduction des forces d'échange pourrait peut-être être rapprochée des hypothèses formulées par Levinger et Bethe pour expliquer la trop grande section efficace des éléments lourds, la proportion de ces forces par rapport aux forces dérivant du terme de « symétrie » variant comme le $x$ de Levinger et Bethe de o pour les éléments légers et 1 pour les éléments lourds.

Par ailleurs, il semble que la forme en $(E_m - E_0)^2$ de la courbe d'activation au voisinage du seuil puisse être expliquée simplement par les possibilités de sortie offertes aux neutrons par la barrière de potentiel centrifuge.

Enfin, il nous paraît très difficile, en l'état actuel des connaissances expérimentales, de conclure en toute certitude au sujet des polarités des rayonnements absorbés.

---

## BIBLIOGRAPHIE


1. P. Axel et J. D. Fox. — Preprint : *Implication of the photonuclear effect on* $^{90}$Cr.
2. G. C. Baldwin et G. S. Kleiber. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1156.
3. G. C. Baldwin et H. W. Koch. — *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 59 et 462 ; 1945, **67**, 1.
4. R. Basile, J. Hure, P. Levesque et C. Schuhl. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 429.
5. R. Basile et C. Schuhl. — *J. Phys. et Rad.*, 1955, **16**, 372.
6. R. Basile et C. Schuhl. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 2399 et 2512.
7. R. Basile, C. Schuhl et W. Sébaoun. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 387.
8. R. A. Becker, A. O. Hanson et B. C. Diven. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 466.
9. H. I. Berman et K. L. Brown. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 83.
10. H. A. Bethe et W. Heitler. — *Proc. Roy. Soc.*, **146** A, 83.
11. M. Birnbaum. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 146.
12. J. M. Blatt et V. F. Weisskopf. — *Theoretical Nuclear Physics*, John Wiley Sons, New-York, 1952.
13. N. Bohr et J. A. Wheeler. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 426.
14. W. Bothe et W. Gentner. — *Zeit. für Phys.*, 1937, **106**, 236.
15. A. J. W. Cameron. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 272.
16. A. J. W. Cameron et L. Katz. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1264.
17. J. Chadwick et M. Goldhaber. — *Nature*, 1934, **134**, 237.
18. B. C. Diven et J. M. Almy. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 407.
19. J. McElhinney, A. O. Hanson, R. A. Becker, R. B. Duffield et B. C. Diven. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 542.
20. J. McElhinney, A. O. Hanson et R. B. Duffield. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1257.
21. J. McElhinney et W. I. Ogle. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 63.
22. P. M. Endt et J. O. Kluyter. — *Rev. Mod. Phys.*, 1954, **26**, 126.
23. E. Feenberg. — *Rev. Mod. Phys.*, 1947, **193**, 239.
24. G. A. Fergusson, J. Halpern, R. Nathan et P. F. Yergin. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 776.
25. E. R. Gaertner et M. L. Yeater. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 715.
26. G. Goldemberg et L. Katz. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 308.
27. G. Goldemberg et L. Katz. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 471.
28. G. Goldemberg et L. Katz. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 852.
29. M. Goldhaber et G. Teller. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1046.
30. D. Green et R. J. Richardson. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 858.
31. J. Halpern et A. K. Mann. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 370.
32. J. Halpern, A. K. Mann et R. Nathan. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 958.
33. J. Halpern, A. K. Mann et R. Nathan. — *R. S. I.*, **23**, 678.
34. J. Halpern, R. Nathan et A. K. Mann. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 679.
35. J. Halpern, R. Nathan et P. F. Yergin. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1529.
36. A. O. Hanson, R. E. Duffield, J. D. Knight, B. C. Diven et H. Palewski. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 578.

37. R. N. Haslam, H. E. Johns et R. H. Horsley. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 270.
38. R. N. Haslam, L. Katz, E. H. Crosby, R. G. Summergill et J. W. Cameron. — *Can. Jour. Phys.*, **31**, 210.
39. R. N. Haslam, L. Katz, R. S. Horsley, A. J. W. Cameron et R. Montalbetti. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1906.
40. W. Heitler. — *Quantum theorie of Radiation*, Oxford, Univ. Press, New York, 1954.
41. R. G. Horsley, R. N. Haslam et H. E. Johns. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 756.
42. J. R. Huizenga, L. B. Magnusson, P. R. Field, M. H. Studier et R. B. Duffield. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 561.
43. H. E. Johns, R. G. Horsley, R. N. Haslam et A. Quinton. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 856
44. H. E. Johns. L. Katz, R. A. Douglan et R. N. Haslam. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1062
45. L. Katz, Baker et R. Montalbetti. — *Can. Jour. Phys.*, **31**, 250.
46. L. Katz, A. J. W. Cameron. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1115.
47. L. Katz et A. J. Cameron. — *Can. Jour. Phys.*, 1951, **29**, 518.
48. L. Katz, R. N. Haslam, R. G. Horsley, A. G. W. Cameron et R. Montalbetti. — *Phys. Rev*, 1954, **95**, 464.
49. L. Katz, H. E. Johns, R. N. Haslam, R. J. Becker et R. A. Douglas. — *Phys. Rev.*, **82**, 271.
50. L. Katz, McNamara, Forsyth, R. N. Haslam et H. E. Johns. — *Can. Jour. Res.*, 1951, A **28**, 113.
51. L. Katz, Peace et Moody. — *Can. Jour. Phys.*, **30**, 176.
52. L. Katz et A. S. Penfold. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 815.
53. L. Katz et A. S. Penfold. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 169.
54. P. F. A. Klinkenberg. — *R. M. P.*, 1952, **24/2**, 63.
55. H. W. Koch et R. E. Carter. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 165.
56. V. E. Krown et E. F. Shrader. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 685.
57. J. L. Lawson et M. L. Pearlman. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1046.
58. J. S. Levinger et H. A. Bethe. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 115.
59. L. Marshall. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 345.
60. R. Montalbetti et L. Katz. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 892.
61. R. Montalbetti, L. Katz et G. Goldemberg. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 659.
62. R. Nathan et J. Halpern. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 207.
63. R. Nathan et J. Halpern. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 437.
64. R. Nathan et P. F. Yergins. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1296.
65. L. I. Newkirk. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 767 et *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 249.
66. W. I. Ogle, L. J. Brown et A. N. Carson. — *Phys. Rev*, 1950, **78**, 63.
67. W. I. Ogle et R. E. Ingland. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 63.
68. H. Palewski et A. O. Hanson. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 242.
69. M. L. Pearlman et J. Friedlander. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1272.
70. J. A. Price et D. W. Kerst. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 806.
71. A. H. Rosenfeld, L. Marshall et S. C. Wright. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 301.
72. B. Rossi et K. Greisen. — *R. M. P.*, 1941, **13**, 254.

73. L. I. SCHIFF. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 87.
74. C. SCHUHL. — *Journ. de Phys. et du Rad.*, **16**.
75. R. SHER, J. HALPERN et A. K. MANN. — *Phys. Rev* , 1951, **84**, 387.
76. R. SHER, J. HALPERN et W. E. STEPHENS. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 154.
77. B. M. SPICER et A. S. PENFOLD. — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1375.
78. H. VON STEINWEDEL et J. H JENSEN. — *Zeit. Naturf.*, 1950, **50/8**, 413.
79. R. G. SUMMER-GILL, R. N. HASLAM et L. KATZ. — *Can. Journ. Phys.*, **31**, 70
80. L. SZILLARD et T. A. CHALMERS. — *Nature*, 1934, **134**, 494.
81. IGAL TALMI.
82. TAYLOR, ROBINSON et HASLAM. — *Can. Journ. Phys.*, **32**, 238.
83. R L. WALKER, B. D. McDANIEL et M. B. STERN. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 242.
84. A. H. WAPSTRA. — *Physica*, 1955, **21**, 367.
85. V. F. WEISKOPS et J. M. BLATT. — *Theoretical Nuclear Physics*, John Wiley Son, New York, 1952.
86. E. V. WEINSTOCK et J. HALPERN — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1293.
87 D. H. WILKINSON. — *Proceeding of the 1954 Glasgow Conference*, Pergamon Press, London, 1955, 161.

---

*Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1957, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 2637, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 3536. — 5-1957.

# SPECTRES RAMAN DES CORPS VITREUX A HAUTE TEMPÉRATURE

Par MONIQUE HARRAND (*)

## SOMMAIRE

1. Les mesures d'intensité faites sur les spectres Raman de la silice vitreuse à 26° C et à 725° C montrent un accroissement d'intensité avec l'élévation de température dans le sens prévu par la théorie de Placzek.
2. A l'état vitreux et à l'état liquide, le spectre Raman de l'anhydride borique est formé principalement d'une étroite bande à 808 cm$^{-1}$. Cette radiation dont la fréquence ne dépend pas de l'état physique est fortement polarisée dans les spectres pris à 300° C et à 600° C (liquide).

Le spectre Raman d'un fluide formé de molécules distinctes et orientées au hasard fait apparaître les raies caractéristiques de la molécule. Il en est de même pour un cristal ionique ($CO_3Ca$) ou moléculaire ($C_6H_6$) ; mais, dans le cristal, des raies nouvelles provenant du réseau cristallin s'ajoutent à celles que donne dans le liquide la molécule ou l'ion complexe.

Si le monocristal peut être considéré comme une seule molécule géante (quartz) où tous les atomes sont solidement liés les uns aux autres sans qu'il soit possible de distinguer, dans leur assemblage régulier, les groupements moléculaires, le spectre Raman est encore un spectre de raies. Au contraire dans le cas d'un corps à l'état vitreux, on observe surtout de faibles bandes plus ou moins larges, provenant d'une déformation du réseau cristallin, conséquence d'une variation plus ou moins grande des forces interatomiques qui dans le cristal gardent une même valeur en tous les points du réseau régulier.

Nous avons cherché dans cette étude à savoir ce que devenait le spectre Raman d'un verre au-delà de la fusion. Parmi les verres simples (composés de deux seuls éléments dont l'oxygène), la silice $SiO_2$ et l'anhydride phosphorique $P_2O_5$ fondent à température trop élevée pour

(*) Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.



tion périodique bimestrielle.

pouvoir être étudiés liquides. Nous avons donc choisi l'anhydride borique $B_2O_3$, qui fond vers 577°C.

De plus nous avons profité de l'appareillage pour chercher comment se comportait le spectre Raman de la silice vitreuse chauffée à 700°C. En effet un travail de Venkateswarlu (6) sur des cristaux et des liquides indiquait parfois des écarts avec les prévisions théoriques (cf. aussi (4)). Si la structure du milieu ne se transforme pas, les formules théoriques données par Placzek prévoient une augmentation de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes avec la température : or Venkateswarlu trouve par exemple pour le quartz que l'intensité de la raie Stokes $\Delta\nu = 465$ cm$^{-1}$ décroît quand la température croît et que celle de la raie anti-Stokes croît moins vite que ne l'indique la théorie, tandis que le rapport entre l'intensité de la raie négative et celle de la raie positive reste en bon accord avec le rapport théorique.

Nous avons donc mesuré les intensités des bandes de la silice vitreuse à température ambiante et à haute température, ainsi que les facteurs de dépolarisation dont nous n'avions donné que l'état qualitatif à 25°C dans une publication antérieure (2).

## Montage.

Nous avons utilisé un montage transversal classique permettant de mesurer les facteurs de dépolarisation des raies Raman. La substance étudiée est éclairée par la lumière de deux arcs à mercure ; on utilise comme lumière excitatrice la radiation indigo du mercure $\lambda = 4358$ Å. La lumière diffusée à angle droit est condensée d'abord sur un diaphragme intermédiaire puis sur la fente du spectrographe comprenant trois prismes et ouvert à F/2,3. Un prisme de Wollaston sépare les deux composantes I et *i* ; une lame de mica demi-onde placée à 45° de la composante verticale I rend les deux vibrations parallèles, ce qui permet de les comparer après la traversée des prismes du spectrographe.

Le corps étudié est placé dans un four en terre réfractaire chauffé électriquement et possédant trois fenêtres en silice. Un régulateur RIP Chauvin-Arnoux maintient, à une dizaine de degrés près, la température du four à la valeur choisie.

## I. — Variation de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes de la silice vitreuse avec la température.

Nous avons pris sur la même plaque et dans les mêmes conditions, les spectres Raman d'un bloc de silice vitreuse de $1 \times 1 \times 3$ cm$^3$ à la température ambiante (26°C) et à 725°C environ. Un étalonnage de la

plaque photographique permet de mesurer les intensités des bandes Raman pour les deux composantes I et *i*, aux deux températures choisies.



Fig. 1. — Enregistrements microphotométriques des spectres Raman de la silice vitreuse (composante I) à 26° C et à 725° C.

Le tableau donne les valeurs des intensités I et $i$, et le facteur de dépolarisation $\frac{i}{I}$ des raies Stokes à 26° et 725° C (approximativement 300° et 1 000° K) ainsi que l'intensité I des raies anti-Stokes à 725° C. Les colonnes suivantes donnent les rapports expérimentaux et calculés des intensités Stokes et anti-Stokes à 725° C et des intensités Stokes aux températures de 725° et 26°.

En effet, les intensités sont données en fonction de la température par les formules de Placzek :

raies Stokes : $$\mathfrak{I}_{(\nu-\nu_j)} \sim (\nu - \nu_j)^4 \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}},$$

raies anti-Stokes : $$\mathfrak{I}_{(\nu+\nu_j)} \sim (\nu + \nu_j)^4 \frac{1}{e^{\frac{h\nu_j}{kT}} - 1}$$

avec :

$$\nu_j = c\omega_j,$$

$c$ = vitesse de la lumière,
$\omega_j$ = fréquence Raman en cm$^{-1}$,
T = température absolue.

On en déduit les rapports :

$$\frac{\mathfrak{I}_s}{\mathfrak{I}_a} = \left(\frac{\nu - \nu_j}{\nu + \nu_j}\right)^4 e^{\frac{h\nu_j}{kT}}$$

et :

$$\frac{\mathfrak{I}_{s \text{ à } T}}{\mathfrak{I}_{s \text{ à } T_0}} = \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT_0}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}.$$

On constate que, à l'exception peut-être de l'intensité de la bande à 95 cm$^{-1}$, toutes les intensités sont exaltées lorsque la silice est portée à 725° et les raies anti-Stokes, qui n'étaient pratiquement pas visibles à 25°, le sont très bien à 725°, surtout la bande 260-500 cm$^{-1}$ (fig. 1 et 2).

***Bande à 95 cm$^{-1}$.*** — Les mesures sont peu précises, car la bande est très près de la raie excitatrice et le contraste est faible, mais il semble que l'intensité soit plus faible à haute température qu'à 26°.

***Bande à 250-500 cm$^{-1}$.*** — Entre le début à environ 260 et le dernier maximum à 495 cm$^{-1}$ de cette grande bande, on a pris des points intermédiaires à 300, 350, 400 et 450 cm$^{-1}$. Si pour tous ces points on calcule au moyen des formules théoriques les intensités Stokes et anti-Stokes à 725° à partir de l'intensité Stokes à 26°, on constate que les

TABLEAU I

| Bandes | Stokes $\theta = 26^{\circ}$ C | | | Stokes $\theta = 725^{\circ}$ C | | | Anti-St. $\theta = 725^{\circ}$ C | $\frac{Is}{Ia}$ à 725° C | | $\frac{\mathfrak{J}s \text{ à } 725^{\circ}}{\mathfrak{J}s \text{ à } 26^{\circ}}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | $i$ | $\rho$ | I | $i$ | $\rho$ | I | exp. (1) | calc. | exp. | calc. |
| ~ 95 cm⁻¹ | 35 | 24 | 0,70 | 22 | 16 | 0,73 | | | | 0,66 ± 0,20 | 2,88 |
| 260 cm⁻¹ | 2,7 | 0,35 | 0,13 | 7,9 | 0,68 | 0,09 | 6,4 | 1,24 | 1,33 | 2,80 | 2,28 |
| 300 » | 4,3 | 0,36 | 0,08 | 10,4 | 0,44 | 0,04 | 8,6 | 1,21 | 1,39 | 2,32 ± 0,60 | 2,17 |
| 350 » | 6,9 | 0,38 | 0,05 | 15,3 | 0,73 | 0,05 | 10,2 | 1,50 | 1,47 | 2,20 ± 0,40 | 2,06 |
| 400 » | 9,3 | 0,34 | 0,04 | 19,2 | 1,05 | 0,05 | 11,1 | 1,73 | 1,55 | 2,10 ± 0,20 | 1,95 |
| 450 » | 10,9 | 0,39 | 0,04 | 20,9 | 1,11 | 0,05 | 11,1 | 1,88 | 1,63 | 1,95 ± 0,20 | 1,85 |
| 493 » | 10,5 | 0,39 | 0,04 | 20,0 | 1,08 | 0,05 | 10,0 | 2,00 | 1,73 | 1,94 ± 0,20 | 1,77 |
| 595-612 cm⁻¹ | 2,3 | 0,38 | 0,17 | 2,6 | 0,39 | 0,15 | 1,3 | 1,98 | 1,92 | 1,12 ± 0,30 | 1,63 |
| 795-826 cm⁻¹ | 2,6 | 2,4 | 0,92 | 2,8 | 2,7 | 0,95 | 0,8 | 3,50 | 2,39 | 1,10 ± 0,10 | 1,43 |

(1) Sur les composantes I

valeurs expérimentales sont légèrement supérieures aux valeurs ainsi calculées (tableau I).

Les mesures de $i$ sont difficiles car $i$ est très faible, mais on voit que $\rho$ est de l'ordre de 0,05 et ne varie pas avec la température : la bande est très fortement polarisée.

Le maximum d'intensité se situe entre 450 et 493 cm$^{-1}$ vers 470 ce qui correspond à la raie 466 du quartz $\alpha$. Nous ne retrouvons pas pour cette bande l'anomalie constatée par Venkateswarlu dans le quartz.

***Bande à 600 cm$^{-1}$.*** — Polarisée, son intensité croît un peu moins que ne le prévoit la théorie.

***Bande à 800 cm$^{-1}$ environ.*** — Cette bande est au moins double car son centre n'a pas la même position pour I et $i$, ce qui est dû au fait que la partie de plus grande fréquence est polarisée. Son intensité croît avec la température mais pas tout à fait autant que ne l'indiquent les formules de Placzek.

D'autre part, il semble que le centre de la bande se déplace de 7 à 9 cm$^{-1}$ vers les basses fréquences quand la température passe de 26° à 725°C.

On constate donc que la diffusion Raman est exaltée par l'élévation de la température (aussi bien pour les raies positives que négatives) et que cette variation a bien lieu dans le sens prévu par la théorie de Placzek. Bien que la précision des mesures ne soit pas très considérable en raison du fond continu intense sur lequel se détache le spectre Raman (en particulier pour la bande 250-500 cm$^{-1}$ qui se trouve sur l'aile de la raie Rayleigh) nous pouvons avancer les conclusions suivantes : pour la bande 250-500 cm$^{-1}$, le rapport des intensités des raies Stokes à 725°C et à 26°C est de l'ordre de grandeur prévu par la relation de Placzek, tout en étant légèrement supérieur. Par contre pour les trois raies larges 95, 595-612 et 795-826 cm$^{-1}$ le même rapport est nettement inférieur à celui de la théorie de Placzek. Nous pouvons remarquer en terminant cette discussion, que le rapport théorique des intensités découle de l'utilisation de la statistique de Boltzmann appliquée à des molécules isolées. Or nos expériences ont porté sur un milieu très condensé dans lequel les énergies d'interaction mutuelles sont susceptibles de jouer un rôle ignoré par la théorie.

## II. — Spectres Raman de l'anhydride borique vitreux et liquide.

L'anhydride borique $B_2O_3$ est un solide que l'on obtient surtout à l'état vitreux : la première cristallisation n'a été réalisée qu'en 1937. Cet anhydride passe à l'état liquide vers 577° C, ce qui est relativement bas pour un verre.

C'est une substance très hygroscopique. La présence d'eau la rend phosphorescente et le maximum de phosphorescence a lieu pour une quantité d'eau très faible (5) : il faut donc que la déshydratation soit complète pour que le spectre Raman du liquide ou du solide ne soit pas noyé par la phosphorescence. Ce verre doit être conservé dans un endroit sec ou dans de l'huile de paraffine (pour obtenir le spectre Raman de l'anhydride vitreux, le bloc était plongé dans l'huile).

Pour préparer l'anhydride $B_2O_3$, nous sommes partis de l'acide borique $BO_3H_3$ cristallisé que nous avons chauffé dans une capsule de platine (seul métal non attaqué) sur un chalumeau à air comprimé. La déshydratation se fait en deux temps. Le premier départ d'eau donne de grosses bulles et la masse obtenue est très visqueuse. Ensuite les bulles sont plus petites et plus difficiles à éliminer. Par refroidissement, on obtient un verre très dur ; il faut donc avoir des petits blocs de faible épaisseur, par exemple des fils, que l'on peut casser et dont on remplit la cuve Raman : celle-ci est assez haute, 40 mm, pour une partie utile de 10 mm environ, car en poursuivant la déshydratation il y a une grande diminution de volume. Lorsque le liquide ne contient presque plus de bulles, on porte la cuve dans le four préalablement chauffé à 600° et on l'y laisse plusieurs jours, avec quelques coups de chauffe d'une heure ou deux à 700° (cinq ou six fois) pour éliminer les dernières traces d'eau. Si l'on éclaire la substance par la lumière des arcs à mercure, on voit qu'elle est phosphorescente au début et que la phosphorescence diminue au cours du chauffage.

La cuve utilisée était en pyrex, qui tient même à 700° à condition de ne pas la laisser longtemps à cette température et coûte moins cher que la silice : en effet au refroidissement la cuve se casse à cause des dilatations différentes de la cuve et de $B_2O_3$ et de l'attaque par l'anhydride aussi bien du pyrex que de la silice (par formation de silico-borate). On ne peut mettre la cuve Raman dans le four qu'une fois les plus grosses bulles parties, car l'anhydride déborde si l'on n'aide pas les bulles à crever.

Une fois l'anhydride borique obtenu à l'état liquide, on peut le garder aussi longtemps que l'on veut à 600° C, température à laquelle nous avons pris les spectres Raman. Les poses duraient une centaine d'heures avec les filtres utilisés placés sur le faisceau incident : pour les poses à 600° nous ne pouvions pas prendre de filtres liquides à cause de l'atmosphère trop chaude qui régnait autour du four ou près des lampes, et les filtres Schott ont une absorption de pente moins rapide. Pour éliminer la phosphorescence excitée par les raies violettes nous avons utilisé le filtre jaune GG3 qui arrête 4 047 Å et pour éliminer la diffusion du fond continu de l'arc à mercure par les petites bulles qui peuvent rester dans l'anhydride liquide nous avons pris le filtre bleu BG3 qui absorbe au-delà de 4 358 Å mais est déjà assez absorbant pour cette radiation.

Nous avons refroidi le four et pris un spectre un peu au-dessus du point de ramollissement vers 250°-300°. En continuant à refroidir lentement, la cuve et son contenu se cassent : en effet les corps vitreux présentent des anomalies de dilatation pour une température inférieure d'une trentaine de degrés à la température de ramollissement et pour l'anhydride borique, cela a lieu vers 220°-245° C (3). Nous avons obtenu quand même un bloc suffisant pour en prendre le spectre Raman à la température de 25° à 30° C. Si l'on ne cherche pas à obtenir le spectre Raman de $B_2O_3$ liquide avant, on peut faire toutes les opérations de déshydratation dans le creuset en platine et par refroidissement le solide ne se casse pas ; on a ainsi un gros bloc que l'on peut tailler, mais qui s'altère assez rapidement même dans l'huile de paraffine.

## Résultats

La diffusion Raman du verre $B_2O_3$ est faible, mais si l'on opère à haute température (à 300° C ou à 600° C) on obtient une diffusion plus importante : non seulement la raie Stokes est assez intense, mais encore la raie anti-Stokes apparaît nettement, ce qui est conforme à la théorie de Placzek.

Dans tous les cas, les spectres Raman présentent une bande étroite de fréquence $\nu = 808$ cm$^{-1}$ dont on n'observe aucun déplacement lorsqu'on passe des spectres pris à la température ambiante (25° ou 30° C) aux spectres pris à 300° ou à 600° C. La fréquence n'est sensible ni aux variations de température ni aux changements d'état. La largeur de cette bande étroite atteint cependant une trentaine de cm$^{-1}$ et il est difficile de voir si cette largeur varie avec la température, car à basse température, les spectres sont moins intenses et le fond continu est très fort : les conditions photométriques sont trop différentes pour que l'on puisse comparer les largeurs en toute sécurité. Mais on peut constater que la raie de $B_2O_3$ liquide est au moins deux fois plus large que la raie $\nu = 875$ cm$^{-1}$ de l'acide borique en solution aqueuse, c'est-à-dire de l'ion $BO_3^{---}$.

Dans le cas de l'anhydride borique liquide à 600° C, la raie Raman à 808 cm$^{-1}$ est fortement polarisée (fig. 3) : son facteur de dépolarisation est inférieur à 0,2. On constate qu'à 300° (c'est-à-dire entre la fusion et le point de ramollissement) cette raie est également très polarisée. Au contraire pour le solide vitreux la raie observée est totalement dépolarisée (facteur de dépolarisation voisin de l'unité) : cette dépolarisation pourrait être due à la trempe très forte de ce verre. C'est donc vers 250° que se fait la distinction entre le verre et le liquide (à cette température le verre se casse par refroidissement tandis qu'à 300° la viscosité est assez faible pour que le liquide grimpe le long des parois) ; à 300° et à 600° les spectres sont identiques.

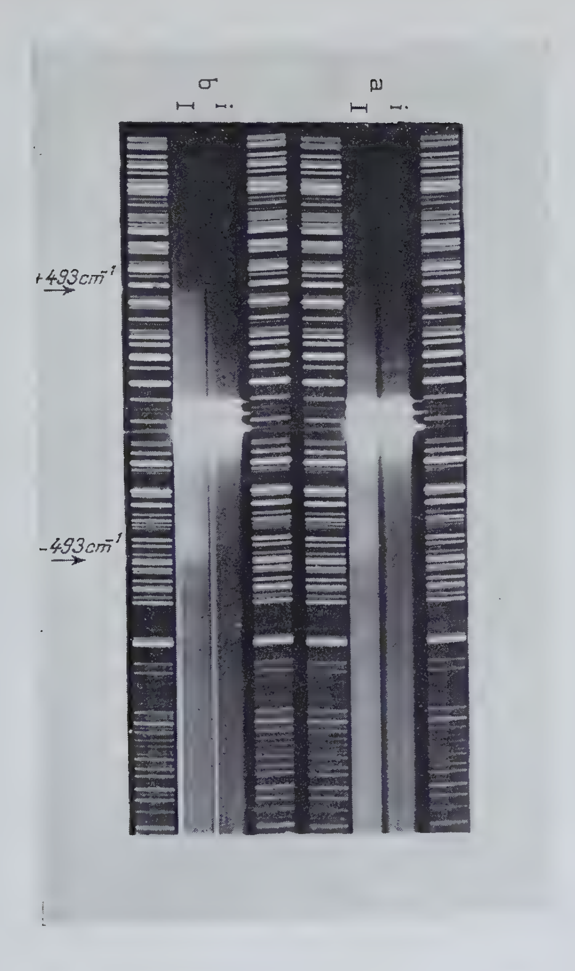



Fig. 2. — Spectres Raman de la silice vitreuse :

*a*) à 26° C,
*b*) à 725° C.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

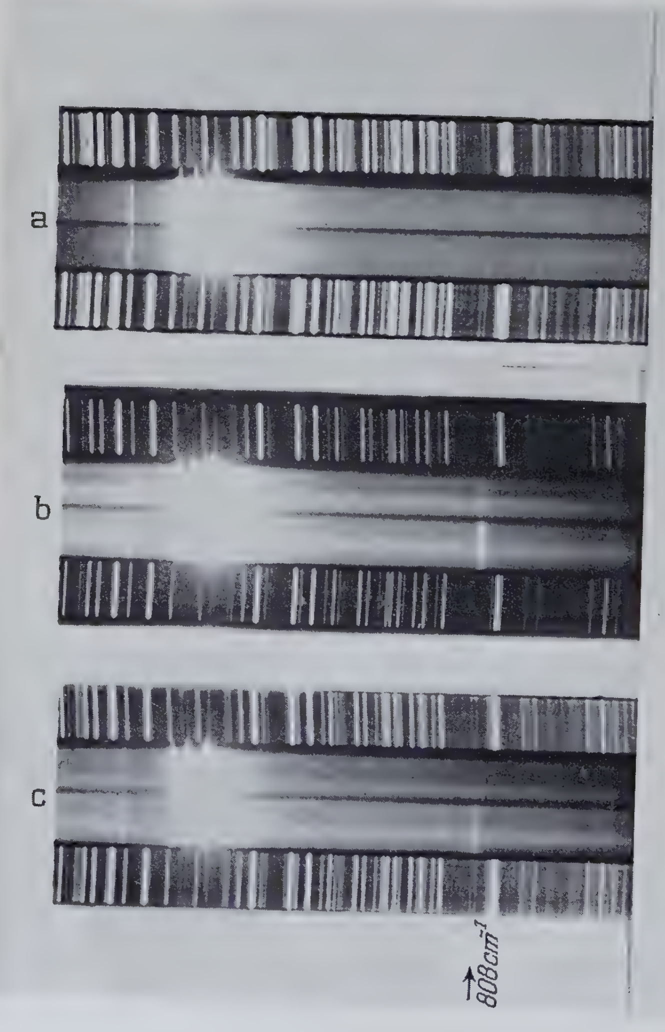



Fig. 3. — Spectres Raman de l'anhydride borique :

*a*) à 25° C,
*b*) à 300° C,
*c*) à 600° C.

Masson et Cie, Éditeurs

Pour l'anhydride borique vitreux nous avons observé en outre deux bandes assez larges, l'une à 1 078-1 172 $cm^{-1}$ et l'autre très faible vers 1 194 $cm^{-1}$. Ces bandes n'existent pas dans les spectres pris à 300° et à 600° où, étant donné l'augmentation de l'intensité de la diffusion, elles devraient être facilement visibles; par contre à 300° et à 600° il existe une très faible raie dépolarisée vers 1 250 $cm^{-1}$.

Dans le spectre infrarouge (1) on signale deux fortes bandes à 1 260 et 1 450 $cm^{-1}$. La première correspond peut-être à la faible bande Raman observée dans l'anhydride borique liquide.

Le fait que le spectre Raman de l'anhydride borique possède une étroite bande à 808 $cm^{-1}$ et non pas seulement des bandes larges comme celui de la silice vitreuse, et que d'autre part celle-ci ne soit pas visible dans le spectre infrarouge, permet de supposer, par exemple, que l'on a affaire aux vibrations de groupements $BO_3$ peu déformés à l'état vitreux ; au contraire dans la silice vitreuse les distances interatomiques sont plus variables d'un point à un autre du réseau déformé.

## BIBLIOGRAPHIE


(1) S. Anderson. — *J. Am. Cer. Soc.*, 1950, **33**, 45-51.
F. Matossi, H. Bluschke. — *Z. für Phys.*, 1938, **108**, 295-313.

(2) M. Harrand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 784-786.

(3) M. Samsoen. — *C. R. Acad. Sci.*, 1925, **181**, 354-356.
M. Samsoen, P. Mondain-Monval. — *C. R. Acad. Sci*, 1926, **182**, 967-969.

(4) A. I. Stekhanov, E. V. Chisler. — *Zh. tekh. Fiz. SSSR.*, 1955, **25**, 2209-2213.

(5) E. Tiede. — *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1920, **53**, 2214-2216.
E. Tiede, P. Wulff. — *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1922, **55**, 588-597.

(6) K. Venkateswarlu. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1941, A **14**, 529-534 ; 1942, A **16**, 45-49; 1944, A. **19**, 111-116.

# L'UTILISATION DES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES DANS L'ÉTUDE DES RADIATIONS β [1]

Par GEORGES MARGUIN

## SOMMAIRE



(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 20 juin 1956.

## CHAPITRE PREMIER

## Technique des émulsions sensibles aux électrons.

**Évolution de la technique des émulsions nucléaires.** — ***Emulsions photographiques sensibles aux particules*** *α*. — Historiquement, l'emploi de la plaque photographique a permis la découverte de la radioactivité en 1896 par Becquerel (4) qui a constaté fortuitement le noircissement photographique global produit par le rayonnement des sels d'urane. Cependant, en raison du caractère empirique de la photographie à cette époque, il l'abandonna très vite au profit de la technique électrique plus précise. Ce n'est qu'en 1909 que Mügge (41), étudiant les propriétés radioactives d'une poudre de zircon uranifère observa au microscope, sur la plaque développée, des séries de grains noirs attribués à la radioactivité du minéral, mais non identifiés comme des traces de particules α.

Kinoshita (32), en 1910, travaillant sur la densité photométrique produite par une source radioactive dans l'émulsion, montra qu'une seule particule α suffit à rendre développable un grain de bromure d'argent. Cette découverte permit à Reinganum (44) en 1911 de trouver que les particules α rendent développables plusieurs grains de bromure d'argent le long de leur trajet dans l'émulsion, à l'époque où Wilson photographiait avec succès ces mêmes traces dans la chambre à détente. Michl (36), en 1912, effectua les premières mesures de longueur de traces et de nombre de grains, et conclut que ces deux quantités sont des fonctions linéaires du parcours dans l'air des particules α utilisées.

Ces premiers travaux sur l'enregistrement des particules α étaient effectués avec des émulsions de quelques microns d'épaisseur, ne permettant d'enregistrer complètement que les particules d'incidence rasante, dont les traces très discontinues étaient difficiles à suivre. Cet instrument d'étude médiocre fut presque abandonné au profit de la chambre à détente de Wilson, qui permit d'obtenir d'excellentes photographies des traces α et β.

***Emulsions nucléaires sensibles aux protons.*** — Ce n'est qu'en 1925 que Blau (7) observa les premières traces de protons dans l'émulsion photographique et constata que leur densité de grains est plus faible que celle des particules α. Plus tard, vers 1932, Blau et Wambacher (8) découvrirent qu'un colorant, le jaune de pinacryptol, désensibilisateur des émulsions à la lumière, les sensibilise au contraire pour les traces

de protons. Ce résultat mettait en évidence l'intérêt d'entreprendre l'étude d'émulsions spéciales de type nucléaire.

Ainsi, Jdanov (30) en 1935 montra que la qualité des traces produites par les particules nucléaires dépend du diamètre des grains et de la con entration en bromure d'argent de l'émulsion. Il prépara des émulsions à grains plus fins, qui enregistrent les protons sans colorant sensibilisateur. En même temps, mais indépendamment, Taylor (51) et les laboratoires Ilford lancèrent commercialement les premières séries d'émulsions nucléaires à grains fins, sensibles d'abord seulement aux particules $\alpha$, puis aux protons de faible énergie, ensuite aux $\alpha$ et aux protons de grande énergie.

Les performances de ces séries furent améliorées en 1939 par Wambacher (54) et les laboratoires Agfa, avec des émulsions présentant un voile de fond réduit et une nette différence de densité de grains entre les traces des protons et des particules $\alpha$.

Cependant, la méthode photographique restait imprécise et d'application limitée, par suite du large espacement des grains et des difficultés d'identification des traces.

***Emulsions nucléaires concentrées sensibles aux électrons et à toutes les particules jusqu'au minimum d'ionisation.*** — A la fin de 1945, Powell (43), en collaboration avec les laboratoires Ilford, mit au point des émulsions concentrées, spécialement destinées à l'enregistrement des traces nucléaires, pour remplacer les émulsions courantes utilisées antérieurement. Ces émulsions très riches en halogénure d'argent, à grains très petits, permettent d'enregistrer des traces bien définies sur un voile de fond réduit. Ces progrès techniques, exploités immédiatement par le groupe de Bristol, furent rapidement suivis par une série de découvertes scientifiques importantes dans le domaine du rayonnement cosmique : étoiles cosmiques simples ou associées produites par des mésons, découvertes du méson $\pi$ et de sa désintégration en méson $\mu$ (42), enregistrement des premiers mésons créés au laboratoire (23).

Ces résultats frappants conduisirent à l'adoption de la technique photographique par de nombreux physiciens nucléaires dans le monde entier, qui utilisèrent alors une série d'émulsions de différentes sensibilités, aux propriétés bien définies, commercialisées par Ilford Limited et Kodak Limited en Angleterre, et par Eastman Kodak Company en Amérique. La plus faible sensibilité (Ilford D1, Eastman NTC) permet l'enregistrement des particules $\alpha$ de basse énergie, comme celles émises par les éléments radioactifs, avec une densité de grains assez faible pour les distinguer des traces dues aux fragments de fission. Des émulsions plus sensibles (Ilford E1, Kodak NT1*a*, Eastman NTA) peu-

vent enregistrer, en plus, des protons de faible énergie, tout en permettant une discrimination facile avec les particules α. Les plus sensibles (Ilford C2-B2, Eastman NTB) parviennent à enregistrer les particules α de très grande énergie, les protons jusqu'à 50 MeV, les mésons de quelques MeV, mais ne donnent pour les électrons que les fins de parcours, en un groupe de quelques grains, à peine discernables du voile de fond.

En dehors de ces émulsions commerciales, il convient de signaler les travaux de Demers au Canada qui, après avoir préparé des émulsions de faible sensibilité en 1945, parvint en 1947 (18) à produire une émulsion certainement plus sensible que toute émulsion commerciale, qui lui permit d'identifier des traces d'électrons de faible énergie. En perfectionnant cette dernière technique de fabrication, Jenny réussit en 1951 (31) à obtenir une sensibilité suffisante pour enregistrer des électrons de 300 keV.

Aux laboratoires Kodak, les travaux de Berriman (5) en 1948 furent de grande importance pour l'amélioration des émulsions. En essayant une nouvelle émulsion sensible aux protons, il observa de courtes traces incurvées dues à des électrons en fin de parcours. Cette émulsion Kodak NT2*a* permit à Herz (27) l'étude des traces de rayons β de désintégrations radioactives jusqu'à une énergie d'environ 80 keV. Berriman estima que par augmentation du diamètre des grains et par amélioration du processus de sensibilisation, il devait être possible de tripler la sensibilité et d'obtenir une émulsion dans laquelle un nombre suffisant de grains soit rendu développable par une perte d'énergie d'environ 0,5 keV par micron d'émulsion, correspondant au minimum d'ionisation. Il réalisa en septembre 1948 (6), l'émulsion Kodak NT4, qui enregistre les traces de particules chargées de toutes énergies. La désintégration du méson π en méson μ avait déjà été découverte dans une émulsion moins sensible, mais cette nouvelle émulsion montra de plus, en janvier 1949 (12), que le méson μ se désintègre en émettant un électron. Non seulement elle est plus sensible pour toutes les particules chargées, mais son image latente est nettement plus stable. Une émulsion Eastman NTB3 parut peu après, mais ne parvenait pas à atteindre le minimum d'ionisation. Par contre, en 1949, Ilford commercialisa une émulsion équivalente de type G5. La courbe (fig. 1) donnant la densité de grains en fonction de la perte d'énergie, établie par Fowler (22) pour les émulsions Ilford G5, se confond avec celle du type NT4. Mes travaux avec le matériel livré par Ilford commencèrent en 1951, au moment où la disponibilité d'émulsions sensibles au minimum d'ionisation produisit sur le développement de la technique de l'émulsion en recherche nucléaire des effets à longue portée. Les nouvelles émulsions furent essentiellement consacrées à l'étude des particules de très grande énergie du rayonnement cosmique à haute altitude. L'arrêt de ces par-

ticules dans l'émulsion est trop rare pour permettre la détermination de leur ionisation en fonction de leur parcours, méthode qui permet l'identification des particules de faible énergie dans les émulsions moins sensibles. Ce fait donna de l'importance à une autre caractéristique des traces des particules : la diffusion multiple. Par suite, pour

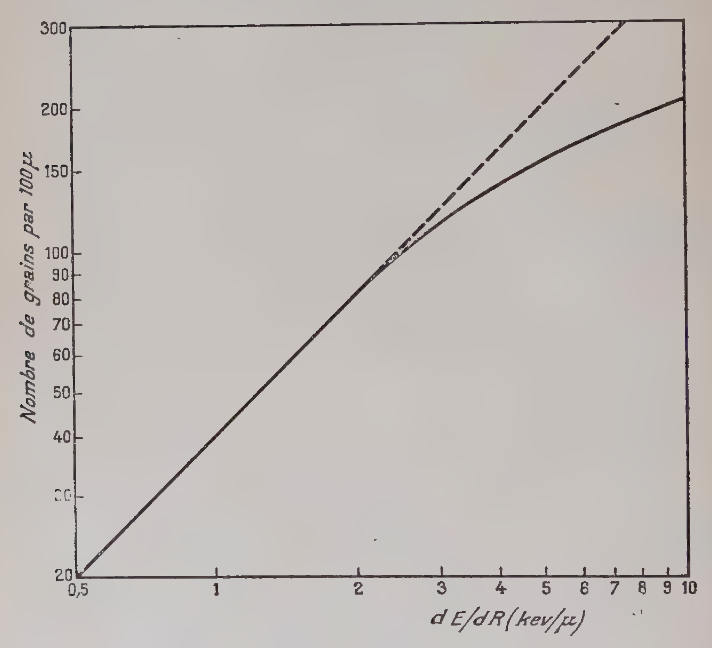



Fig. 1. — Densité de grains dans les émulsions Ilford G5 en fonction de la perte d'énergie spécifique.

obtenir des traces de longueur suffisante pour des mesures de diffusion précises, des émulsions plus épaisses furent demandées aux fabricants. Après les épaisseurs courantes de 50, 100 et 200 μ, Ilford put livrer des émulsions jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 1 000 μ ou plus.

Pour utiliser de telles épaisseurs, je me suis attaché à résoudre le problème d'une nouvelle technique de traitement, qui permettrait de développer des couches très épaisses, tout en réduisant la distorsion à une valeur extrêmement faible. Un bloc d'émulsion d'épaisseur quelconque peut être formé par empilement de pellicules d'émulsion sans support, qui sont ensuite séparées et développées individuellement.

Une autre conséquence de la grande sensibilité de ces émulsions est l'accumulation de traces d'électrons, dues surtout au rayonnement cos-

mique, qui forment un fond parasite très gênant dans les études de physique nucléaire. L'élimination de ce fond pourrait être obtenue par l'emploi d'émulsions sous forme de gelée, qui devrait être coulée juste avant les expériences. J'ai préféré appliquer un traitement d'effacement de l'image latente, permettant de rendre aux plaques leur virginité initiale, sans diminution de leur sensibilité ultérieure.

Les émulsions utilisées au cours de mes travaux sont essentiellement du type Ilford G5, livrées sur une plaque de verre de 1,25 à 1,40 mm d'épaisseur de format 2,5 × 7,5 cm permettant l'examen microscopique complet, sans nouveau découpage et sans décalage.

Dans les premières émulsions concentrées Ilford, les proportions d'halogénure d'argent et de gélatine furent choisies fortuitement, pour réduire la quantité de gélatine autant que possible, tout en donnant une émulsion utilisable. Il fut possible de maintenir la même composition pour les émulsions sensibles au minimum d'ionisation dans lesquelles l'halogénure d'argent occupe exactement une moitié du volume de l'émulsion. La composition exprimée, pour chaque élément, en grammes par centimètre cube d'émulsion, sous 50 p. 100 d'humidité relative, à une température normale, est la suivante :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Argent : | 1,85 | Brome : | 1,34 | Iode : | 0,052 | Carbone : | 0,27 |
| Hydrogène : | 0,056 | Oxygène : | 0,27 | Soufre : | 0,010 | Azote : | 0,067 |

La gélatine étant hygroscopique, la composition de l'émulsion varie avec l'humidité atmosphérique. Le pourcentage d'humidité contenu en poids dans l'émulsion sous une humidité relative variable, à une température de 20° C, est le suivant :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pourcentage d'humidité relative . . . . . | 0 | 30 | 50 | 60 | 70 | 85 |
| Pourcentage d'humidité de l'émulsion . . . | 1,41 | 2,06 | 2,65 | 2,95 | 3,7 | 5,17 |

Il est nécessaire de tenir compte de ce facteur dans les travaux qui demandent une connaissance précise de la relation parcours-énergie. De plus la contraction des émulsions pendant le traitement dépend non seulement de la composition de l'émulsion, mais aussi de l'humidité contenue dans l'émulsion pendant l'exposition et pendant l'examen microscopique. Il est possible de mesurer directement le facteur de contraction et de rectifier en conséquence la mesure de la longueur des traces observées. Dans le but d'augmenter la précision des mesures, j'ai préféré étudier une méthode de suppression de la contraction, qui permet l'observation des traces sans déformation géométrique.

Bien que les meilleures émulsions actuelles soient parvenues à enregistrer les particules de toutes énergies, il serait souhaitable qu'un

nouveau progrès de la sensibilité permette d'augmenter la densité de grains au minimum d'ionisation, en particulier pour faciliter l'étude des traces d'électrons.

**Traitement des émulsions de 100 à 1 000 μ d'épaisseur.** — ***Principe du traitement.*** — Les émulsions nucléaires furent développées pendant longtemps dans des solutions de composition courante, telles qu'elles sont utilisées avec le matériel photographique ordinaire. Essentiellement, un révélateur doit différencier nettement les grains exposés de ceux non exposés, pour que la densité de grains soit assez élevée et le voile assez faible pour permettre un examen quantitatif précis des traces. Une bonne technique de traitement doit permettre d'obtenir une densité de grains uniforme dans tout le volume de l'émulsion quelle que soit son épaisseur, des résultats uniformes avec toutes les plaques d'un même lot d'émulsion, traitées à des moments différents et un minimum de distorsion des couches d'émulsion. Pendant les premières années, les émulsions concentrées utilisées furent d'une minceur relative, 50 μ, 100 μ et 200 μ au maximum. Il était seulement nécessaire que la durée du développement soit assez longue pour que la surface ne soit pas sensiblement plus développée que le fond, en raison du temps exigé par la pénétration du révélateur jusqu'au verre. Ainsi le fabricant lui-même recommandait l'usage d'un révélateur à grand contraste au métol-hydroquinone de formules Ilford ID19 ou Kodak D19*b* équivalentes, cette solution étant suffisamment diluée pour que le développement demande environ 30 minutes. Ensuite la plaque est rincée dans un bain d'arrêt à 2 p. 100 d'acide acétique, puis fixée dans une solution à 30 p. 100 de thiosulfate de sodium, jusqu'à dissolution complète du bromure d'argent, cette opération étant accélérée par une agitation mécanique. Cette méthode a été appliquée, avec des variantes de pratique expérimentale, dans de nombreux laboratoires. Un progrès important pour l'obtention d'un développement uniforme en profondeur fut apporté par la méthode de Dilworth, Occhialini et Payne (19), dans laquelle la plaque est imprégnée de révélateur inactif à basse température, puis est maintenue à 20° C pendant le temps nécessaire au développement. Cependant, j'ai constaté que sa limite d'utilisation était pratiquement atteinte pour des émulsions de 200 μ, et qu'elle provoquait une distorsion générale de la gélatine, qui rendait illusoire toute étude précise de la diffusion multiple. J'ai donc entrepris la mise au point d'une technique qui permet d'obtenir un développement uniforme et une distorsion très faible pour des émulsions de grande épaisseur.

Au cours des phases successives, j'ai cherché à réduire les causes de distorsion générale en évitant toute variation brusque de température, d'acidité et d'humidité de l'émulsion. La distorsion locale est supprimée par de très grandes précautions pour éviter les poussières, les impuretés des bains et les contacts accidentels.

***Prétrempage dans l'eau distillée.*** — La plaque nucléaire étant refroidie à 5° C est immergée dans de l'eau distillée à la même température pendant une durée suffisante (fig. 2) pour permettre un gonflement général de l'émulsion. Ce prétrempage réduit considérablement le temps de pénétration du révélateur. Le but est, en effet, d'obtenir une pénétration complète du révélateur avant que son action à basse température soit sensible.

***Trempage dans le révélateur.*** — Le choix de l'agent de développement est essentiel dans le traitement des couches épaisses par le cycle de température. Il doit être capable de pénétrer dans l'émulsion à une vitesse raisonnable, être stable jusqu'à 30° C, produire un voile de fond réduit et des taches négligeables, avoir un $p$H stable et faible pour réduire le gonflement de l'émulsion. Des études comparées de l'action du métol-hydroquinone et de l'amidol, effectuées successivement par Dainton, Gattiker et Lock (16) et par Herz (28) ont montré la pénétration nettement plus rapide de ce dernier, et ont conclu que le révélateur ID19 était inutilisable pour des couches supérieures à 200 μ. En outre l'amidol est préférable à haute température, en ce qui concerne le rapport de la densité des traces à celle du fond. Il peut agir en solution neutre mais produit une faible variation de développement avec l'épaisseur. En solution très acide il développe les régions profondes sans développer la surface. Par addition de sulfite acide de sodium fixant la solution au $p$H : 6,6 son action donne un résultat uniforme dans toute l'épaisseur de l'émulsion. Cette faible acidité réduit le gonflement de la gélatine, donc la distorsion éventuelle dans la phase de développement. Le sulfite de sodium est nécessaire pour neutraliser les produits d'oxydation de l'agent réducteur.

La solution utilisée est de faible concentration pour faciliter la pénétration et pour éviter la précipitation possible à basse température. Ces multiples exigences m'ont conduit à choisir la formule de révélateur suivante :

| | |
|---|---|
| Chlorhydrate de diaminophénol (amidol) . | 3 g |
| Sulfite de sodium anhydre. . . . . . . | 10 g |
| Sulfite acide de sodium. . . . . . . . | 10 cm³ |
| Eau distillée pour . . . . . . . . . . | 1 000 cm³ |

Cette solution s'oxydant rapidement à l'air doit être préparée au moment de l'emploi pour un seul traitement. Après le prétrempage et un égouttage sommaire, la plaque est immergée dans ce révélateur à 5° C, le temps nécessaire à la pénétration complète, qui croît très rapidement avec l'épaisseur comme l'indique la courbe de la figure 2.

***Développement à la plaque chaude.*** — Dans cette phase, il est essentiel que le révélateur ne puisse pénétrer par la surface de l'émulsion et créer ainsi un surdéveloppement. Pour cela, la plaque est sortie du

bain, et tamponnée délicatement avec du papier filtre à grain fin, pour enlever l'excès de révélateur. Elle est ensuite fixée sur une plaque métallique glissée horizontalement dans une cuve de développement en laiton, qui permet de la maintenir dans une atmosphère d'azote, pour empêcher toute oxydation superficielle. La cuve fermée est placée dans un bain d'eau à température constante à 0°1 C près, à l'intérieur d'une étuve à thermostat. Ainsi, l'émulsion subit un développement uniforme pendant 30 minutes, à une température fixée entre 25° et 30° C, suivant le degré de développement désiré.

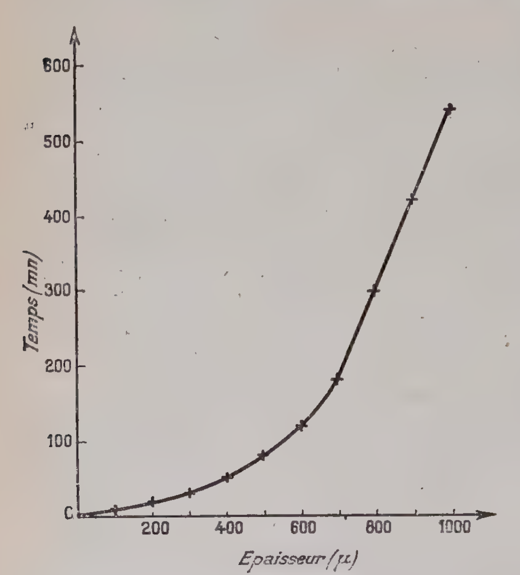



Fig. 2. — Durée de pénétration du révélateur en fonction de l'épaisseur de l'émulsion.

***Arrêt du développement.*** — L'action réductrice du révélateur est arrêtée successivement par abaissement de température et par diminution de *p*H. La cuve de développement est progressivement refroidie par un courant d'eau. Puis la température est amenée à 5° C à l'intérieur d'un réfrigérateur. La plaque nucléaire est alors immergée dans un bain d'arrêt à la même température, pendant une durée (fig. 2) égale à celle de la pénétration du révélateur. Le bain d'arrêt choisi est une solution d'acide acétique dilué à 5/1 000 de *p*H : 3,6, qui donne les meilleurs résultats avec le révélateur utilisé. Après un rinçage à l'eau distillée la plaque est prête pour le fixage.

***Fixage.*** — La solubilisation de l'importante quantité d'halogénure d'argent non réduit, s'effectue par transformation en sel complexe double d'argent et de métal alcalin, susceptible d'être éliminé par lavage. Les seuls solvants utilisables sont les thiosulfates de sodium et d'ammonium. Ce dernier dissout plus rapidement les sels d'argent. Des essais effectués avec un fixateur à la concentration de 15 p. 100 de thiosulfate d'ammonium (14) donnant la plus grande vitesse d'action, ont montré que la durée du fixage est réduite de 25 p. 100 mais, par contre, que les grains d'argent des traces sont attaqués, ce qui affaiblit leur visibilité. D'autres essais d'accélération du fixage, par addition de

2 p. 100 de chlorure d'ammonium à une solution à 40 p. 100 de thiosulfate de sodium, n'ont pas réduit sensiblement sa durée. Finalement les meilleurs résultats ont été obtenus avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration optimum de 40 p. 100. Dans le bain de fixage, le réducteur du révélateur continue à s'oxyder en donnant des composés formant des taches colorées. Cet inconvénient est évité par addition de sulfite acide de sodium. Celui-ci, mélangé à du sulfite de sodium, sert de tampon entre le thiosulfate et le révélateur. L'acidité de la solution, fixée au *p*H : 5,3, diminue le gonflement de l'émulsion pendant le fixage. Pour toutes ces raisons j'ai choisi la formule de fixateur suivante :

| | |
|---|---|
| Thiosulfate de sodium . . . . . . | 400 g |
| Sulfite de sodium anhydre. . . . . | 10 g |
| Sulfite acide de sodium. . . . . . | 100 cm³ |
| Eau distillée pour . . . . . . . | 1 000 cm³ |

Cette phase de traitement est susceptible de produire une distorsion importante par suite de l'enlèvement d'une quantité importante de bromure d'argent. Il est donc nécessaire de réduire et de rendre uniformes les déformations de la gélatine. Le gonflement d'une émulsion diminue avec la température, mais il n'y a pas intérêt à descendre au-dessous de 5° C en raison du ralentissement du fixage. Pour supprimer les déformations des bords de la plaque, produites par la dissolution plus rapide des sels d'argent, la plaque est entourée d'un anneau de garde, constitué par quatre autres plaques de même format et de même épaisseur. Pour éviter tout glissement des couches supérieures de l'émulsion, la plaque est maintenue horizontale et immobile. Pour réduire le plus possible la durée du fixage, un grand volume de solution est utilisé, et l'agitation nécessaire est produite par un flux laminaire lent et uniforme du liquide au-dessus de la plaque.

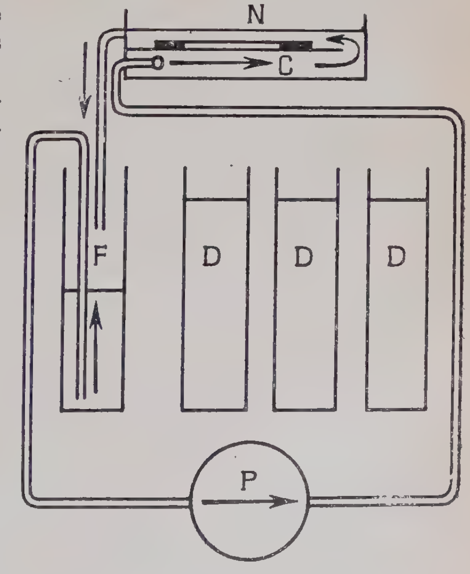


Fig. 3.
Schéma du circuit de fixage et de lavage.

J'ai réalisé ces multiples conditions expérimentales en transformant

un réfrigérateur commercial, qui permet ainsi d'effectuer le fixage et le lavage en circuit fermé comme le montre la figure 3. Des cuves de grande capacité (2 000 cm³) renfermant le fixateur F et l'eau de dilution D, nécessaires à un seul traitement, sont maintenues à 5° C. Une pompe centrifuge P, à turbine inoxydable de faible débit, amène le liquide par une série de trous, dans le bas d'une cuvette C en acier inoxydable. La plaque nucléaire N est posée, entourée de son anneau de garde, sur une plaque de verre à mi-hauteur de cette cuvette. Ainsi le fixateur circule au-dessus de la plaque, en accélérant la diffusion des sels solubles, avant de retomber par un trop-plein dans la cuve de départ. Au moment où la plaque devient totalement transparente, il reste dans la gélatine une faible fraction de sels d'argent, qui sera éliminée pendant la phase de dilution suivante. Ce temps d'éclaircissement croît très vite avec l'épaisseur de l'émulsion comme le montre la courbe de la figure 4.

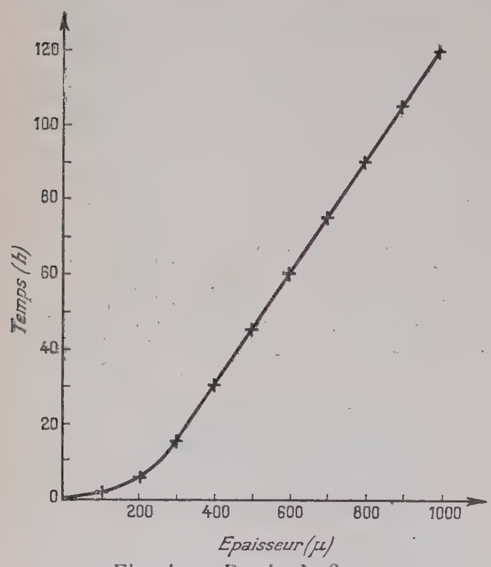


Fig. 4. — Durée de fixage en fonction de l'épaisseur de l'émulsion.

*Lavage.* — Le passage direct du bain fixateur à l'eau distillée provoque un gonflement brutal de l'émulsion (9). Cette brusque variation, due à la pression osmotique, peut produire un décollement de l'émulsion sur le verre, et provoque certainement une augmentation importante de la distorsion, due aux tensions importantes de la gélatine. Il est donc préférable d'opérer pendant la première moitié du temps de lavage, par une phase intermédiaire de dilution, qui permet de diminuer progressivement la concentration de la solution de thiosulfate, pour terminer lentement le fixage et pour amener la plaque à une faible concentration et à un *p*H plus élevé, en évitant l'action des forces de dilution.

Pratiquement, cette dilution est effectuée à l'intérieur du réfrigérateur au moyen de trois cuves d'eau distillée à 5° C, qui remplacent suc-

cessivement la cuve de réserve de fixateur. Ainsi la concentration de la solution passe très progressivement de 40/100 avec un $p$H de 5,3, à 1/100 avec un $p$H de 6,3.

En fin de dilution la température est élevée lentement à 10° C. La cuvette contenant la plaque est alors alimentée en eau de $p$H : 7,3, pendant une durée égale à celle de la dilution. L'élimination totale du thiosulfate de sodium est contrôlée par un réactif au permanganate de potassium. Ce résultat est obtenu par une durée totale de lavage du même ordre que le temps de fixage.

***Séchage.*** — Avant le séchage, la plaque et l'anneau de garde sont plongés dans une solution aqueuse de glycérine à 5 p. 100 à la température finale de lavage, pendant une durée suffisante pour que l'imprégnation soit homogène. Cette précaution est utile pour prévenir le décollement possible de l'émulsion au cours du séchage, et elle tend à réduire les tensions de distorsion.

Le séchage doit être fait lentement et doit éviter la distorsion des bords, produite par leur séchage plus rapide que le centre. La plaque doit se contracter uniformément sur toute sa surface pour que les traces ne soient pas déformées. Elle doit donc être entourée de son anneau de garde, au cours du séchage par rayonnement, à l'air humide. Pour réaliser facilement cette opération j'utilise un four construit pour cet usage, alimenté par une lampe à infrarouge, dont le flux calorifique est réglé par un rhéostat. Les plaques, soigneusement essuyées, sont placées au-dessus de la lampe sur une plaque de verre mince, dans une enceinte de grande capacité pour éviter la condensation, aux parois noires absorbant les réflexions parasites, à atmosphère contrôlée par un thermomètre et un hygromètre. Un générateur de vapeur d'eau, ainsi que des ouvertures réglables, une cheminée et un ventilateur, permettent de contrôler l'humidité de l'enceinte et de la réduire progressivement au cours du séchage. Les ouvertures du four sont d'abord fermées, pour commencer le séchage en air saturé et pour éviter tout dépôt de poussière à la surface de l'émulsion. Le rhéostat de la lampe infrarouge doit être réglé pour que la température ne dépasse pas 30° C, afin d'assurer un séchage lent et d'éviter un ramollissement de la gélatine. Lorsque la contraction de l'émulsion est suffisante, le séchage est terminé en accélérant les courants de convection, pour réduire progressivement l'humidité ambiante jusqu'à 50 p. 100 environ. Cette dernière phase du traitement, très importante au point de vue de la distorsion, doit avoir une durée du même ordre que celle du fixage et du lavage.

***Suppression de la contraction.*** — Après le séchage précédent, les émulsions se sont contractées en épaisseur par suite du départ de l'halogénure d'argent. On peut donc définir un facteur de contraction C

comme le rapport de l'épaisseur initiale à l'épaisseur finale. Cette contraction modifie les mesures effectuées sur les traces non parallèles au plan de la plaque : elle réduit les projections verticales des traces, les angles formés entre elles, augmente la densité de grains des traces et du fond. Pour accroître la précision des mesures et réduire encore la distorsion, il est préférable, avant le séchage, de remplacer les sels d'argent éliminés par une substance transparente qui redonne à l'émulsion son épaisseur initiale. J'ai choisi la glycérine, conseillée par Ilford pour diminuer les tensions au cours du séchage et déjà utilisée par Mignone (37).

La glycérine a l'avantage de posséder un indice de réfraction voisin de celui de la gélatine et des huiles d'immersion. L'épaisseur finale dépend de la température, du temps d'immersion et de la concentration de la solution. J'ai appliqué ce procédé à des émulsions G5 de 100 μ. A une température de 20° C, pour une concentration déterminée, le facteur de contraction C diminue jusqu'à une valeur constante, obtenue pour un temps d'immersion de 15 heures. A ce moment, la concentration de la glycérine est uniforme à l'intérieur de l'émulsion. J'ai ensuite étudié la variation de C en fonction de la concentration de la solution de glycérine, avec une immersion de 15 heures et une température de 20° C. Les résultats obtenus sont les suivants : sans aucun traitement à la glycérine C = 2,5. Une concentration de 10 p. 100 abaisse C à 1,5, et ce n'est que pour une solution à 20 p. 100 de glycérine qu'on obtient C = 1. L'épaisseur initiale et finale de l'émulsion a été mesurée au microscope à 1 μ près. Ce traitement maintient la gélatine assez molle, élimine les tensions internes et permet, même après séchage, de faire varier l'épaisseur finale par de nouvelles imprégnations.

***Résultats du traitement.*** — L'amélioration apportée par ce traitement a été contrôlée par la mesure d'un coefficient de distorsion, défini par Cosyns et Vanderhaeghe (15) de la manière suivante : la déformation constatée sur les traces voisines du minimum d'ionisation et traversant l'émulsion dans toute son épaisseur se traduit par une courbure générale, sensiblement constante, mesurée par un vecteur de distorsion K proportionnel au carré de l'épaisseur $e$. Pour comparer les différentes plaques, il est préférable d'utiliser le coefficient de distorsion spécifique indépendant de l'épaisseur $k = \frac{K}{e^2}$.

Avec le premier procédé de développement en température, aucune précaution n'était prise pour réduire la déformation de l'émulsion, qui se traduisait, en exprimant K et $e$ en microns, par une valeur de $k$ de l'ordre de $10^{-3}$. Le nouveau traitement permet de réduire la courbure des traces à $k = 10^{-4}$, valeur qui devient non mesurable après suppression de la contraction. La distorsion générale, horizontale et verticale, est

donc éliminée, et les distorsions locales accidentelles fortement réduites. J'ai ainsi obtenu des résultats satisfaisants avec des plaques Ilford G5, mais cette méthode est applicable à tous les autres types. Son extension à des émulsions de plus grande épaisseur est possible, mais je me suis limité à 1 mm pour les raisons suivantes : la durée totale de traitement pour 100 μ est de l'ordre d'une journée, mais atteint 16 jours pour 1 mm ; d'autre part, l'exploration en profondeur des couches photographiques est limitée par la distance frontale des objectifs microscopiques à immersion, dont un seul récemment fabriqué par Leitz, atteint 1 mm ; en même temps la transparence des couches photographiques diminue avec l'accumulation des grains d'argent et, pour atteindre de plus grandes épaisseurs, il est préférable d'utiliser des piles d'émulsions sans support, qui permettent l'étude de tout le domaine des grandes énergies.

**Effacement du fond parasite des émulsions sensibles aux électrons.** — ***Différentes méthodes d'effacement.*** — Les émulsions Ilford que j'utilise arrivent au laboratoire par voie aérienne et par voie ferrée, une dizaine de jours au moins après leur fabrication. A ce moment un développement témoin montre qu'elles ont déjà enregistré des traces variées, dont l'origine est, d'une part les constituants radioactifs du verre : thorium, potassium 40, et de la gélatine : carbone 14 et, d'autre part le rayonnement cosmique. Pendant le stockage au laboratoire d'autres contaminants radioactifs produisent des rayons γ particulièrement gênants dans le cas des émulsions de grande sensibilité. Pour supprimer cette sérieuse source d'erreurs dans un grand nombre d'applications, il est nécessaire de travailler avec des émulsions vierges ou au moins présentant un fond réduit et facile à discriminer des traces étudiées.

Pour atteindre ce but, deux méthodes s'offraient à moi : le coulage d'émulsions fraîches, avant l'emploi, et l'effacement de l'image latente des traces parasites. J'ai pu essayer la première en demandant la livraison d'émulsion G5 sous forme de gel, et de plaques de verre préparées, enduites d'une sous-couche assurant l'adhérence. Le gel doit être liquéfié par chauffage lent et uniforme sous une lumière rouge foncé ; l'émulsion est ensuite coulée sur une plaque de verre refroidie et très horizontale, pour obtenir une épaisseur uniforme. La plaque obtenue est séchée en quelques heures dans l'obscurité par un léger courant d'air sec. Le gel d'émulsion G5 a l'avantage de pouvoir être conservé dans un réfrigérateur, à une température de l'ordre de 5° C pendant quelques semaines, mais par contre, malgré de très grandes précautions dans ce coulage à la main, il est très difficile de réussir des émulsions homogènes sans bulles d'air, et leur sensibilité, inférieure à celle des plaques d'origine, ne permet plus d'enregistrer le minimum d'ionisation.

Cet argument m'a décidé à abandonner ce procédé au profit d'une

méthode d'effacement, dont le principe était connu : l'image latente peut être oxydée assez facilement. Cette propriété est utilisée dans les différentes techniques proposées pour les émulsions de faible sensibilité. Ainsi Powell, Occhialini et Livesey (43) employèrent, en 1946, l'immersion directe des plaques dans une solution d'acide chromique à 2 p. 100. Ce traitement est efficace pour l'enlèvement des traces de fond, mais il rend les émulsions insensibles aux protons et aux particules plus légères, et permet encore l'enregistrement des particules α et des noyaux plus lourds. Yagoda et Kaplan (57) proposèrent, en 1948, une méthode plus satisfaisante. Les émulsions sont exposées à l'action de l'eau oxygénée, au-dessus d'une solution à 3 p. 100 à 25° C. Pour les émulsions épaisses, le temps nécessaire au traitement produit une désensibilisation partielle, non uniforme, dans tout le volume de l'émulsion. Plus récemment, en 1950, Weiner et Yagoda (55) suggérèrent que la vapeur d'eau est efficace, et produit un minimum de perte de sensibilité. Leurs émulsions Ilford C2 de 200 μ sont exposées à l'air saturé de vapeur d'eau à une température de 35° C pendant 16 heures. Le séchage est fait en 1 heure au-dessus du chlorure de calcium anhydre. Les traces de protons et de particules α de faible énergie ne sont pas modifiées par ce traitement, mais il produit une certaine désensibilisation pour les protons rapides et les mésons, moins ionisants.

L'image latente des émulsions G5 de grande sensibilité est beaucoup plus stable que celle des types précédents, et il est essentiel de ne pas réduire leur sensibilité aux électrons. L'action de la vapeur d'eau saturante fut essayée sur des plaques G5, à des températures plus élevées par Albouy (1). A 50° C, elle obtint une disparition progressive des traces d'électrons en prolongeant l'action jusqu'à 75 heures, tout en n'observant pas de réduction apparente de sensibilité. Dans le but de réduire la durée du traitement, elle utilisa ensuite des températures plus élevées (2). Pour des plaques de 200 μ elle trouva des temps de 15 heures à 60° C, 5 heures à 70° C et 2 heures à 90° C. L'application de cette méthode séduisante à des plaques Ilford G5 de 100 μ d'épaisseur m'a bien permis d'obtenir l'effacement total des traces d'électrons, mais la sensibilité résiduelle de l'émulsion ne permettait l'enregistrement de nouvelles traces d'électrons que sous la forme de quelques grains peu discernables du voile de fond. Ces résultats décevants m'ont incité à reprendre l'étude des différents facteurs pouvant modifier le résultat.

***Etude expérimentale de l'effacement.*** — Dans une première série d'essais, les plaques étaient placées à l'intérieur d'une étuve à thermostat, réglant la température à 1° C près, à fermeture non hermétique, contenant un bac à eau. A 60° C pendant 15 heures, l'effacement n'est obtenu qu'en surface. En prolongeant le traitement jusqu'à 24 heures, l'effacement se poursuit en profondeur, mais la sensibilité

ne permet d'obtenir que des fins de traces d'électrons, formées de quelques grains espacés, près de la surface. Une prolongation jusqu'à 48 heures, amène la formation d'un voile général de l'émulsion. Dans les précédentes conditions expérimentales, les émulsions gonflent peu et absorbent peu de vapeur d'eau sous la pression atmosphérique.

Dans une deuxième série d'essais, j'ai utilisé une enceinte hermétiquement close contenant l'eau, et au-dessus, sur un plateau maintenu horizontal, les plaques nucléaires. L'ensemble était placé à l'intérieur de l'étuve dans une position telle que toute condensation était évitée. Dans ces conditions, le gonflement de l'émulsion est nettement plus important, par suite d'une plus grande absorption de vapeur saturante. A la température de 60° C, l'interruption du traitement après 6 heures, permet de constater un effacement progressif des traces, en fonction de la pénétration de la vapeur d'eau. En même temps apparaît, dans les coins de la plaque, une zone de grande sensibilité. Après 15 heures de traitement, l'effacement est complet, et dans une zone de 3 mm de large sur le pourtour de la plaque, les traces d'électrons enregistrées sont très faciles à suivre, parce qu'elles sont formées de grains plus gros que sur une plaque non effacée, développée dans les mêmes conditions. Les traces au minimum d'ionisation se présentent avec une densité de grains qui atteint 50 grains pour 100 μ, double de la densité normale. La sensibilité de cette région est donc nettement meilleure que celle d'une plaque non traitée. Par contre, dans toute la zone centrale de la plaque, on observe un voile de surface uniforme, et une sensibilité aux électrons presque nulle. J'ai tenté d'élargir la zone d'hypersensibilité en prolongeant le traitement. Après deux jours, le voile de surface a entièrement disparu, sans modification de la zone sensible, mais d'énormes amas de grains apparaissent sur les bords, près du support de verre. Enfin, après trois jours, le voile de fond a gagné toute la surface de la plaque, et la sensibilité aux électrons est nulle, même près des bords, A 70° C le traitement est plus rapide, mais les résultats sont semblables. Cette méthode, appliquée dans les meilleures conditions, m'a permis l'enregistrement, avec une excellente sensibilité et sans aucun fond parasite, de traces d'électrons voisines du minimum d'ionisation, dans une zone limitée à quelques millimètres sur le pourtour de plaques G5 de format standard 7,5 × 2,5 cm (fig. 5).

J'ai trouvé l'interprétation suivante, pour tenter d'expliquer ces résultats surprenants. Les plaques utilisées étant fabriquées en grandes feuilles, et coupées après coulage, l'effet de bord obtenu se produit certainement au cours du traitement, et non au cours de la fabrication. Un essai avec une plaque entourée d'un anneau de garde identique à celui du développement, a prouvé en effet que l'effet de sensibilisation des bords est supprimé, et que l'émulsion perd sa sensibilité sur toute sa surface, résultat inverse de celui désiré. Cela m'a amené à penser que c'est au cours du séchage que les bords jouissent d'une position géométrique

privilégiée, qui permet leur refroidissement plus rapide et leur contraction avant la partie centrale. Au cours de cette phase un des constituants




Fig. 5. — Fragment d'une trace d'un électron de 780 keV, enregistrée sur une émulsion G5, après effacement du fond parasite.

de l'émulsion, soluble dans l'eau, sans doute un sensibilisateur chimique inconnu, migre vers les bords, si bien qu'il s'y trouve à une grande concentration, tandis qu'il est déficient dans la zone centrale.

Ce raisonnement m'a amené à étudier spécialement les conditions de séchage, dans une troisième série d'essais. Dans les précédentes expériences, celui-ci s'effectuait en quelques heures, en plaçant la plaque très horizontalement, pour éviter tout coulage, dans l'atmosphère du laboratoire à 20° C. L'accélération de ce séchage a été obtenue au moyen d'un ventilateur et en présence d'un déshydratant. Simultanément le refroidissement était brusqué par une chute rapide de la température de 60° C à 5° C. Ces expériences n'ont pas apporté d'amélioration sensible aux résultats. Je suis enfin arrivé à obtenir une bonne sensibilité uniforme par une trempe de la plaque maintenue horizontale, dans de l'eau à 20° C, immédiatement à la sortie de l'étuve. Le refroidissement est alors presque instantané et aucune migration ne se produit. L'opération est très délicate à réussir sans déformation de l'émulsion, qui est visqueuse à sa sortie de l'étuve. Le séchage est effectué ensuite au moyen d'un ventilateur à la température ambiante du laboratoire.

Pour les émulsions G5 de 100 μ d'épaisseur, les meilleures conditions de traitement sont celles-ci : maintien des plaques horizontales, à une température très uniforme de 60° C, sous la pression de vapeur d'eau saturante pendant 15 à 20 heures, puis bain dans l'eau courante pendant 10 minutes, terminé par un séchage à 20° C pendant 1 heure.

***Interprétation théorique des expériences.*** — J'interprète le mécanisme de ce traitement, de la manière suivante : l'effacement des traces est produit par un phénomène d'oxydation des germes d'argent métallique de l'image latente par l'oxygène de l'air en présence de vapeur d'eau suivant la réaction :

$$2Ag + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2Ag(OH).$$

La vapeur d'eau, sous pression de vapeur saturante, gonfle rapidement la gélatine, facilitant ainsi la pénétration de l'oxygène de l'air. La vitesse de cette réaction augmente avec l'élévation de la température d'où la réduction du temps d'effacement à haute température. Simultanément se produit une nouvelle maturation en refonte de l'émulsion (24), qui rétablit la sensibilité par formation de nouveaux germes d'argent métallique, à la surface des cristaux de bromure d'argent. Il se produit une hydrolyse du bromure d'argent avec formation d'hydroxyde d'argent et d'acide bromhydrique suivant la réaction :

$$AgBr + H_2O \rightarrow Ag(OH) + HBr.$$

L'acide bromhydrique se fixe sur la gélatine, ce qui favorise la réaction dans le sens de l'hydrolyse. Dans une dernière phase l'hydroxyde d'argent formé dans ces deux réactions est réduit en argent métallique par les groupements réducteurs de la gélatine. Si les germes se forment en un nombre restreint de points, ils risquent en grossissant de

provoquer du voile, en devenant spontanément développables. D'où l'intérêt de multiplier les points d'hydrolyse par un retard de la maturation, qui permet une réaction lente mais efficace. Ce retard de maturation doit être provoqué par des substances inhibitrices contenues dans la gélatine. La sensibilité de l'émulsion croît avec la durée de la maturation jusqu'à un point optimum. L'augmentation du voile se fait simultanément, mais plus lentement, et commence à être appréciable, peu avant la durée optimum, qui correspond à la meilleure sensibilité. A ce moment, l'opération de refonte doit être arrêtée brusquement par refroidissement rapide, qui empêche toute migration des nouveaux centres de sensibilité formés.

Cette méthode ne produit pas une oxydation suffisante pour faire disparaître l'image latente des particules très ionisantes : particules $\alpha$ par exemple. Ces traces ne sont d'ailleurs pas gênantes dans l'étude du domaine des radiations $\beta$, et leur discrimination qualitative est extrêmement facile. Par contre la totale disparition des traces parasites peu ionisantes permet d'affirmer que les traces d'électrons enregistrées au cours d'une expérience proviennent toutes de la source étudiée. Les conditions d'observation microscopique des plaques sont nettement améliorées. Il n'y a plus à procéder par comparaison avec une plaque témoin. Il est alors possible d'étudier des traces bien individualisées et de les suivre plus facilement, malgré leurs déviations importantes et leur faible densité de grains.

## CHAPITRE II

### Mesure de l'énergie des électrons.

***Theories de la diffusion multiple.*** — Choix de la méthode. — L'étude des traces d'électrons dans les émulsions Ilford G5 présente de grandes difficultés, provenant, d'une part de l'existence du fond de traces parasites, d'autre part de leur faible discrimination par rapport au voile de fond, en raison de leurs caractéristiques d'ionisation. Des améliorations techniques de traitement, exposées dans le chapitre premier, ont permis d'obtenir des zones de grande sensibilité avec une densité de grains élevée, un voile de fond très faible et sans traces parasites. Les traces d'électrons d'énergie inférieure à 100 keV présentent une diffusion très grande, mais sont faciles à suivre en raison de leur densité de grains élevée. Celles d'énergie supérieure à 1 MeV présentent une ionisation minimum, mais les angles de diffusion étant faibles, elles sont presque rectilignes et faciles à repérer dans le prolongement de leur direction initiale. Par contre, dans le domaine intermédiaire de 100 keV à 1 MeV les traces d'électrons présentent une grande diffusion et une faible

densité de grains, caractéristiques qui rendent leur étude extrêmement difficile. Il était donc intéressant d'enregistrer des traces d'énergie connue, et de trouver la meilleure méthode permettant de mesurer cette énergie, par l'étude directe des caractéristiques des traces. Les méthodes possibles sont : la mesure du parcours dans l'émulsion, celle de la densité de grains et celle de la diffusion multiple.

L'existence d'une relation parcours-énergie est basée sur le fait que la perte d'énergie d'une particule chargée dans la matière, bien que consistant en une perte de quantités discrètes d'énergie dans les collisions avec les électrons de la substance d'arrêt, peut être considérée comme un phénomène continu, qui donne un parcours de longueur finie. Quand la particule s'arrête après un parcours déterminé, son énergie initiale a été dépensée dans la création de paires d'ions, dont le nombre est une fonction de son énergie. D'où l'existence d'une relation entre l'énergie et le parcours d'une particule donnée, dans une matière d'arrêt donnée. La forme exacte de cette relation peut être connue en interprétant les mesures de parcours en fonction de l'énergie initiale des particules. Une relation expérimentale parcours-énergie a été établie pour les électrons par Herz (27), mais elle est limitée à 80 keV, en raison de la difficulté de mesure des parcours, par suite de la diffusion considérable de leurs traces. Les longueurs de parcours pour les électrons de 100 à 1 000 keV étant de l'ordre de 0,1 à 1 mm, les traces, en général, ne se terminent pas dans l'émulsion.

La densité de grains des traces produites par une particule traversant une émulsion nucléaire est habituellement mesurée par le nombre de grains d'argent développés par unité de parcours. En général la densité de grains dépend surtout de l'ionisation produite dans les grains d'halogénure et de leur sensibilité, interprétée comme le nombre d'électrons exigés pour rendre chaque grain développable. La sensibilité étant constante, la densité de grains est seulement une fonction de la perte d'énergie spécifique de la particule incidente, cette perte étant due principalement à l'excitation des électrons des atomes d'arrêt par des collisions inélastiques. La mesure de la densité de grains d'une trace est une chose simple si les grains sont distincts et le voile de fond faible, d'où les limites de visibilité d'environ 50 grains par 100 μ de longueur, à 20 grains par 100 μ. Dans le domaine étudié de 100 à 1 000 keV, la densité de grains varie rapidement avec l'énergie. Cette méthode est donc facilement applicable à la mesure de l'énergie de particules amenées au repos dans l'émulsion, mais les électrons étudiés ne sont pas, en général, arrêtés dans l'émulsion, et leurs traces sont très difficiles à suivre sur un long parcours.

La dernière méthode utilisable est donc la mesure de la diffusion multiple. Une particule chargée se déplaçant à travers la matière subit de fréquentes petites déviations dues aux collisions élastiques avec les noyaux atomiques sur son parcours. Cette méthode d'estimation de

l'énergie des particules très ionisantes dans les émulsions nucléaires, par la mesure des déviations de leurs traces produites par diffusion multiple, fut d'abord suggérée par Bose et Choudhuri (10). Elle fut ensuite utilisée dans l'étude des radiations cosmiques de très grande énergie, mais son application aux traces d'électrons de plus faible énergie est cependant possible, en raison de la valeur importante des angles de diffusion. La déviation moyenne d'une particule chargée, qui traverse une épaisseur donnée de matière est directement proportionnelle à la charge et inversement proportionnelle au produit du moment par la vitesse. La constante de proportionnalité dépend de la composition du milieu diffusant. Donc, pour calculer l'énergie d'une particule dont l'angle moyen de diffusion est observé dans une émulsion donnée, la valeur de la constante de diffusion doit être connue. La valeur de cette constante peut être calculée en utilisant diverses théories et comparée à sa détermination expérimentale.

Dans l'exposé du résumé des théories de diffusion multiple les symboles utilisés sont les suivants :

$\alpha$ : déviations dues à toutes les diffusions expérimentales.
$\theta$ : angle de diffusion projeté sur un plan normal à la direction d'observation.
$\bar{\theta}$ : valeur absolue moyenne résultant des déviations individuelles.
$m$ : masse au repos de l'électron.

— Caractéristiques du milieu diffusant :

N : Nombre de centres de diffusion par centimètre cube.
Z : Nombre atomique.
$t$ : Epaisseur en centimètres.

— Caractéristiques de la particule diffusée :

$ze$ : charge ; $p$ : moment ; $v$ : vitesse.
$\delta = \frac{2e^2(NZ^2)^{1/2} z t^{1/2}}{pv}$ : unité d'angle commune à toutes les théories.

Théorie de Williams. — Le premier exposé théorique du problème de la diffusion sous une forme convenable pour une comparaison avec l'expérience fut donné par Williams (56). Il suppose qu'une particule chargée traversant une mince couche de matière subit une déviation, qui est le résultat d'un très grand nombre de déviations individuelles $\alpha$, la probabilité de l'une d'elles étant donnée par la loi de diffusion de Rutherford. Il suppose que l'angle $\theta$ entre les projections des directions d'incidence et d'émergence est distribué autour de zéro en accord avec la loi normale. Le carré de la valeur moyenne de toutes ces déviations projetées fut trouvé en utilisant l'expression de Rutherford pour la

probabilité de diffusion simple et en intégrant entre les limites $\theta_{min}$ et $\theta_{max}$.

Ce résultat peut être exprimé par l'équation (1) donnant la déviation absolue moyenne de la distribution normale probable de $\theta$ :

$$\bar{\theta} = \frac{2e^2(NZ^2t)^{1/2}\varepsilon^{1/2}}{pv}\left(\text{Log}\,\frac{\theta^2_{max}}{\theta^2_{min}}\right)^{1/2} = \delta . L. \qquad (1)$$

L'angle $\theta_{max}$ est le plus grand angle de diffusion simple contribuant à la déviation observée. Physiquement, il est déterminé par la dimension finie des noyaux. Comme première approximation de $\theta_{max}$ Williams prend l'angle $\theta_1$ tel que, en traversant une épaisseur $t$ d'absorbant, la particule subit en moyenne une seule déviation plus grande que $\theta_1$, d'où :

$$\theta_{max} \simeq \theta_1 = \delta\left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/2}. \qquad (2)$$

$\theta_{min}$ est effectivement un angle minimum. Sa valeur est déterminée par l'effet d'écran, dû au bombardement des électrons sur les atomes d'arrêt. En partant de la formule de base de la diffusion simple et en utilisant le modèle statistique d'atome de Fermi-Thomas, Williams considère séparément le cas classique : $\gamma = \frac{Z\varepsilon}{137\beta} \gg 1$ et le cas où l'approximation de Born est valable : $\gamma \ll 1$.

Le calcul donne dans ce dernier cas :

$$\theta_{min} = \frac{1,75\,mcZ^{1/3}}{137\,p}. \qquad (3)$$

Avec ces hypothèses, il trouve une déviation moyenne due à tous les $\theta$ :

$$\bar{\theta} = \delta\left[1,45 + 0,8\left(\text{Log}\,\frac{Z^{4/3}Nth^2\varepsilon^2}{0,2\pi m c^2\beta^2}\right)^{1/2}\right] = \delta\left[1,45 + 0,8\,(\text{Log}\,M)^{1/2}\right] \qquad (4)$$

M étant une mesure du nombre moyen de collisions subies par la particule en traversant le milieu diffusant.

Théorie de Molière. — Pour les particules qui sont déviées à l'intérieur de l'émulsion photographique où Z varie de 1 pour l'hydrogène, à 53 pour l'iode, il est essentiel d'avoir une solution valable pour toutes les valeurs de $\gamma$. Cela a été fait par Molière (40).

Il résolut d'abord le problème d'obtenir une expression pour $\theta_{min}$ par un calcul de mécanique quantique exact de la section de choc pour la diffusion simple. Il utilisa le modèle Fermi Thomas pour obtenir une expression de $\theta_{min}$ valable non seulement aux deux limites $\gamma \gg 1$ et $\gamma \ll 1$, mais aussi dans la région intermédiaire avec une approximation suffisante :

$$\theta_{min} = \frac{hZ^{1/3}(1,13 + 3,76\gamma^2)^{1/2}}{2\pi\; 0,4865 . 10^{-8}\,p}. \qquad (5)$$

Le problème de la composition des éléments de diffusion pour donner la déviation résultante observée, conduit à la définition, du paramètre B qui est une solution de l'équation :

$$B - \text{Log}\, B = \text{Log}\, \Omega_b - 0,115 \qquad (6)$$

dans laquelle : $\Omega_b = \frac{\pi\delta^2}{\theta^2_{min}}$.

$\Omega_b$ est une mesure du nombre moyen de collisions subies par la particule, en traversant une distance $t$ dans le milieu diffusant.

La distribution standardisée des angles projetés d'émergence est :

$$P(\theta)d\theta = \left[\frac{2}{\pi^{1/2}}\varepsilon^{-\theta_2} + \frac{f^{(1)}(\theta)}{B} + \frac{f^{(2)}(\theta)}{B^2}\right]d\theta \qquad (7)$$

où $f^{(1)}(\theta)$ et $f^{(2)}(\theta)$ sont des fonctions calculées par Molière.

La déviation moyenne de $\theta$ est :

$$\bar{\theta} = \delta . B^{1/2}\left(1 + \frac{0,982}{B} - \frac{0.117}{B^2}\right) = \delta . L, \qquad (8)$$

expression qui peut être mise sous une forme semblable à celle de l'expression (1) de Williams, mais elle est valable pour tous les $\gamma$ et son établissement dépend moins d'hypothèses artificielles. On peut remarquer que si l'épaisseur $t$ de l'absorbant augmente, B doit aussi augmenter et la distribution de $\theta$ doit tendre lentement vers la normale.

Théorie de Snyder et Scott. — Ces auteurs ont donné, au problème de la diffusion multiple des particules chargées, une solution basée sur l'équation fondamentale de la diffusion de Fermi. Cette théorie, supposant l'existence de conditions qui justifient l'utilisation de l'approximation de Born, sa validité est restreinte à la diffusion des particules rapides dans les feuilles minces. Les résultats sont exprimés en fonction de deux paramètres $\frac{\eta}{\eta_0}$ et $\frac{t}{\lambda}$.

Le premier $\frac{\eta}{\eta_0}$ est l'angle de déviation en fonction d'un angle unité $\eta_0$ déterminé par le rayon d'écran, et défini par $\eta_0 = \frac{hZ^{1/3}}{2\pi a_0 p}$ où $a_0$ est le rayon du premier orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène. Cette expression est analogue à celle de $\theta_{min}$ de Williams et de Molière.

$\lambda$ est une unité de longueur de parcours dans l'absorbant. En fonction des constantes déjà définies on obtient :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\pi\delta^2}{t\eta_0^2}. \qquad (9)$$

$\frac{1}{\lambda}$ est la mesure du nombre de collisions dans une unité de parcours de l'absorbant, et son expression est étroitement liée à celle de Molière.

La théorie de Snyder et Scott, étant limitée à la région de validité

de l'approximation de Born, les mesures expérimentales ont été seulement comparées avec la théorie de Molière.

Définition de la constante de diffusion. — Les recherches théoriques résumées ci-dessus s'accordent sur le fait que la déviation moyenne de la distribution de la projection θ peut être exprimée sous la forme :

$$\bar{\theta} = \delta . \mathrm{L}, \qquad (10)$$

mais elles diffèrent légèrement quant à la valeur calculée de L. Le rôle essentiel de la théorie étant le calcul de l'énergie des particules à partir de la mesure de $\bar{\theta}$, il est préférable de mettre la formule sous la forme :

$$\bar{\theta} = \frac{\mathrm{K} \varepsilon t^{1/2}}{pv} \qquad (11)$$

dans laquelle K, appelée constante de diffusion, a l'expression suivante :

$$\mathrm{K} = 2e^2(\mathrm{NZ}^2)^{1/2}.\mathrm{L}. \qquad (12)$$

L'émulsion photographique étant un milieu complexe, la valeur convenable de $(\mathrm{NZ}^2)^{1/2}$ doit être : $\left(\sum_i \mathrm{N}_i \mathrm{Z}_i^2\right)^{1/2}$ où $\mathrm{N}_i$ est le nombre d'atomes par unité de volume et $\mathrm{Z}_i$ le nombre atomique de la $i^{\text{ième}}$ espèce atomique.

***Méthode de mesure de la diffusion multiple.*** — Technique d'enregistrement. — L'appareil d'enregistrement des traces d'électrons étudiées est un spectrographe à focalisation magnétique à 180°, dont le principe est bien connu (52). La source utilisée est constituée par un dépôt de radium E sur une lame de nickel, émettant un spectre continu d'électrons, focalisés sur une plaque nucléaire, dont le plan est incliné de 10° sur la trajectoire des électrons. L'utilisation d'émulsions nucléaires à la place d'émulsions photographiques ordinaires, marque un progrès très important dans le domaine de la spectrographie β. Au lieu d'étudier le noircissement photographique par densité photométrique, il suffit d'enregistrer quelques dizaines de traces en un point de focalisation donné, pour effectuer une mesure, en observant au microscope les traces individuelles d'électrons. La sensibilité de cette méthode est limitée par l'existence du fond parasite de contamination. J'ai montré au chapitre premier, qu'un traitement d'effacement de l'image latente a permis d'employer des émulsions sans traces β parasites, avec une sensibilité excellente. Avec une source de radium E d'une activité de l'ordre du millicurie, il est possible d'obtenir une densité de traces optimum, avec un temps de pose de l'ordre d'une heure, tout en diaphragmant suffisamment le faisceau pour obtenir une précision de 1 p. 100 sur le rayon de courbure. Le champ magnétique uniforme a

été mesuré au moyen d'une bobine exploratrice étalonnée et d'un fluxmètre Grassot avec une précision de 1 p. 100. L'énergie des électrons est donc connue avec une erreur maximum de l'ordre de 2 p. 100.

Technique de mesure. — Dans la plupart des études sur la diffusion des particules par la matière, la trajectoire est observée avant et après la traversée du milieu diffusant. La statistique utilisée est obtenue par l'analyse de la déviation finale d'un grand nombre de particules semblables. Dans le cas des émulsions nucléaires la statistique peut être faite sur la diffusion successive d'une ou de plusieurs particules, dont il est possible de suivre la trace dans le milieu diffusant. Le choix de la technique de mesure dépend de la précision désirée. L'analyse la plus complète consisterait à déterminer la position de tous les grains d'argent, mais la précision de l'instrument devrait être très grande. Une analyse statistique appropriée peut être choisie, qui consiste en une moyenne géométrique obtenue à partir du dessin de la trace par les grains. Il existe ainsi deux techniques bien étudiées de mesures de la diffusion multiple, dans lesquelles les traces sont divisées en cellules d'égale longueur, et les changements de direction d'une cellule à la suivante sont mesurés : la méthode angulaire et la méthode de la flèche.

La méthode angulaire, employée par Goldschmidt-Clermont (26) et Davies, Lock et Muirhead (17), détermine en principe la valeur absolue moyenne de l'angle entre les tangentes successives. En pratique, cependant ce sont les angles entre des lignes adaptées visuellement aux traces dans chaque cellule qui sont mesurés. Mais il est très difficile de tracer avec précision une tangente à une trajectoire, formée de grains discontinus et irréguliers.

Une amélioration de cette technique fut utilisée par Lattimore (33) dans ses travaux. Reconnaissant les difficultés de tracer visuellement les tangentes, il mesure les angles entre les cordes successives le long de la trace, pour réduire l'erreur expérimentale.

Dans la méthode de la flèche de Fowler (22), la trace étudiée doit être placée parallèlement à la direction du mouvement latéral de la platine. Ensuite les coordonnées de la trace, à des intervalles d'une longueur de cellule, sont mesurées avec précision, au moyen d'un oculaire micrométrique, et sont utilisées pour déterminer la valeur moyenne des angles entre les cordes successives. Cependant les valeurs des angles mesurés pour la même trace, par les méthodes des tangentes et des cordes, ne sont pas les mêmes, d'où la nécessité d'évaluer un facteur de correction.

Dans le cas des électrons étudiés, les angles de diffusion étant très importants, il n'est pas possible de définir une direction approximativement parallèle à la trace. La méthode angulaire est plus facile à appliquer, et pour augmenter la précision des mesures, c'est l'angle entre les cordes successives qui a été mesuré. L'appareil utilisé est le modèle

« Ortholux » de Leitz, équipé avec un miroir, qui permet de projeter l'image du champ du microscope sur une feuille de papier avec un grandissement total de l'ordre de × 2 000, et de dessiner à grande échelle les grains des traces d'un même champ, présentant des caractérististiques convenables quant à leur direction initiale dans l'émulsion. D'autre part, on ne risque pas de choisir involontairement des traces présentant des particularités quelconques, et on obtient des résultats moins subjectifs et plus reproductibles. Il est ensuite beaucoup plus facile de diviser les traces en cellules égales, en évitant les erreurs produites par le déplacement latéral de la platine du microscope. Enfin cette méthode est plus rapide et aussi précise qu'une méthode de mesure directe au moyen d'un oculaire micrométrique dans le cas présent, où les angles à mesurer ont une grande valeur.

Analyse des erreurs. — Dans ses travaux sur l'application de la méthode angulaire au domaine des particules de très grande énergie, Goldschmidt-Clermont (25) a analysé en détail les diverses causes d'erreur, limitant la précision dans la mesure de l'énergie. Dans le cas particulier des électrons peu énergétiques, les erreurs sont de deux sortes : l'une, l'erreur statistique, due au nombre limité de mesures obtenu sur un nombre déterminé de traces, l'autre provenant de l'incertitude des mesures individuelles des angles, due aux imperfections mécaniques de l'instrument de mesure, à la distribution au hasard des grains développés autour de la trajectoire de la particule et à l'erreur personnelle de l'observateur faisant les mesures. La seconde erreur ajoute à la diffusion réelle une fausse diffusion. Si cette dernière valeur est connue, il est possible de choisir une cellule de longueur suffisante pour que la fausse diffusion soit inférieure à la diffusion réelle, et une longueur optimum de cellule peut être déterminée, pour rendre l'erreur due à la fausse diffusion plus faible que l'erreur statistique. Pour les traces de très haute énergie, cette condition ne peut plus être satisfaite pour des raisons instrumentales, mais elle est facile à obtenir dans le cas présent.

L'asymétrie dans la distribution des grains le long de la trace produit une fausse diffusion d'angle moyen $\bar{\varepsilon}_1$, dont la valeur peut être calculée en fonction de la distance moyenne $r$ des centres des grains de la trace, la densité de grains $d$ et la longueur de cellule $t$. On trouve que $\bar{\varepsilon}_1$ est proportionnel $rd^{-1/2}t^{-3/2}$.

La difficulté d'ajuster une ligne droite à l'image de la trace produit une fausse diffusion $\varepsilon_2$, qui est en partie subjective, et dépend de l'entraînement de l'observateur mais qui est aussi influencée par la précision de l'instrument d'observation. La valeur de $\varepsilon_2$ dépend de la dimension et de la densité des grains, mais elle peut être réduite par un nombre suffisant de mesures sur chaque cellule. La fausse diffusion totale est donc $\varepsilon = \sqrt{\bar{\varepsilon}_1^2 + \varepsilon_2^2}$.

La valeur de cette fausse diffusion peut être mesurée sur une trace de très grande énergie au minimum d'ionisation, dont la diffusion réelle est négligeable. Sur une telle trace, on peut contrôler le degré de distorsion de l'émulsion développée. Les mesures faites antérieurement ont montré que la distorsion produit, contrairement à la diffusion multiple, une courbure continue de la trajectoire, c'est-à-dire des déviations angulaires successives, qui sont toutes dans le même sens. La présence d'une telle courbure est le signe de l'existence d'une distorsion mesurable. Cette courbure peut être déterminée sur une longueur suffisante de trajectoire, et soustraite des déviations angulaires successives, avant le calcul de l'angle moyen de diffusion. J'ai montré au chapitre premier comment des précautions très particulières pendant tout le traitement de développement des émulsions permettaient de rendre cette distorsion négligeable.

L'erreur géométrique résulte d'une réduction de la diffusion, par l'approximation de portions successives de la trace à des lignes droites. L'angle moyen entre tangentes successives est supérieur à l'angle entre cordes successives, ces valeurs étant les limites supérieures et inférieures des angles entre les lignes droites moyennes successives passant par les grains. Un calcul détaillé (26) montre que, par rapport aux tangentes, les déviations angulaires sont réduites par un facteur $0{,}816 \pm 0{,}02$

Evaluons maintenant l'erreur statistique. La méthode généralement employée pour ajuster une courbe normale de Gauss aux données expérimentales, consiste à calculer la racine du carré moyen des mesures, qui est la meilleure évaluation de la déviation standard de la distribution. Cependant, la probabilité de distribution des angles de diffusion n'est pas gaussienne ; la fréquence relativement élevée de diffusions trop grandes introduit des fluctuations importantes dans la somme des carrés. Un résultat satisfaisant a été obtenu en comptant toutes les mesures au-dessous d'un angle de coupure égal à 4 fois la moyenne arithmétique, en rejetant tous les angles plus grands que cette coupure, et en faisant la moyenne arithmétique. On peut calculer que l'erreur statistique pour N angles au-dessous de la coupure doit être : $\frac{0.54}{\sqrt{N}}$.

La fausse diffusion donnant un angle de diffusion apparent d'angle moyen $\bar{\varepsilon}$ et la diffusion réelle, un angle moyen $\bar{\theta}$ sont deux phénomènes de probabilité indépendante.

La diffusion résultante mesurée est donc : $\bar{\theta}_m = \sqrt{\bar{\theta}^2 + \bar{\varepsilon}^2}$ d'où :

$$\bar{\theta} = \bar{\theta}_m \left( 1 - \frac{\bar{\varepsilon}^2}{2\bar{\theta}_m^2} \right).$$

La distribution de fausse diffusion étant supposée gaussienne, l'erreur moyenne de fausse diffusion est : $\frac{\bar{\varepsilon}^2}{2\bar{\theta}_m^2}$ et l'erreur probable : $0{,}85 . \frac{\bar{\varepsilon}^2}{2\bar{\theta}_m^2}$ .

Pour réduire l'erreur due à la fausse diffusion au-dessous de 3 p. 100, il suffit de choisir une longueur de cellule telle que : $\bar{\theta}_m \geqslant 4\bar{\varepsilon}$, ce qui détermine l'ordre de grandeur de la cellule utilisée.

L'erreur relative probable totale est obtenue, en ajoutant, à l'erreur géométrique, l'erreur statistique probable et l'erreur probable de fausse diffusion, si l'absence de distorsion de la gélatine a été vérifiée.

Elle est donc :

$$\frac{\Delta\bar{\theta}_m}{\bar{\theta}_m} = 0,02 + \sqrt{\left(\frac{0{,}54}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{0{,}85\,\bar{\varepsilon}^2}{2\bar{\theta}_m^2}\right)^2}.$$

En prenant $N = 100$ et $\bar{\theta}_m = 4\bar{\varepsilon}$, cette erreur est de l'ordre de 7 p. 100, l'erreur de fausse diffusion étant inférieure à l'erreur statistique. Il est donc possible d'améliorer la précision de la mesure, surtout en augmentant le nombre de mesures d'angles sur des traces de même énergie. Les courbes théoriques sont relatives à l'angle moyen entre tangentes successives pour des cellules de 100 μ, tandis que l'angle expérimental est mesuré sur des cellules de longueur variable : $t$. Il est donc nécessaire de normaliser la mesure de l'angle moyen entre tangentes, sur une cellule de 100 μ, par la formule approximative suivante, qui tient compte du facteur de réduction : 0,816 et du facteur de coupure : 0,91,

$$\bar{\theta}_{100} \simeq \frac{\bar{\theta}_m}{0{,}816 . 0{,}91\sqrt{t/100}}.$$

***Résultats expérimentaux.*** — Mesures préliminaires. — Les premières mesures ont été effectuées sur une même plaque nucléaire (n° 1), dans deux zones très différentes correspondant l'une (I) à des électrons de 275 keV, l'autre (II) à une énergie de 590 keV. Les traces de plusieurs champs du microscope ont été dessinées, en sélectionnant celles pénétrant dans l'émulsion par sa surface, mais sans tenir compte de leur direction initiale. Les histogrammes de la figure 6, obtenus avec une longueur de cellule de 14 μ, montrent les distributions des angles de diffusion pour ces deux énergies. En les comparant à la courbe tracée, représentant la partie gaussienne d'une distribution de Molière adaptée aux données expérimentales, on peut constater que pour 275 keV la queue est plus importante que pour 590 keV.

L'histogramme I, obtenu pour 158 cellules de 47 traces, donne un angle de diffusion moyen : $\bar{\theta}_{14} = 26°5$ correspondant à 275 keV. L'histogramme II, obtenu pour 123 cellules sur 28 traces, donne : $\bar{\theta}'_{14} = 10°$ pour 590 keV.

Par l'application de la règle de coupure de la queue de diffusion, à quatre fois la valeur moyenne, ces angles deviennent :

$$\bar{\theta}_{14} = 23°3 ; \qquad \bar{\theta}'_{14} = 10°.$$

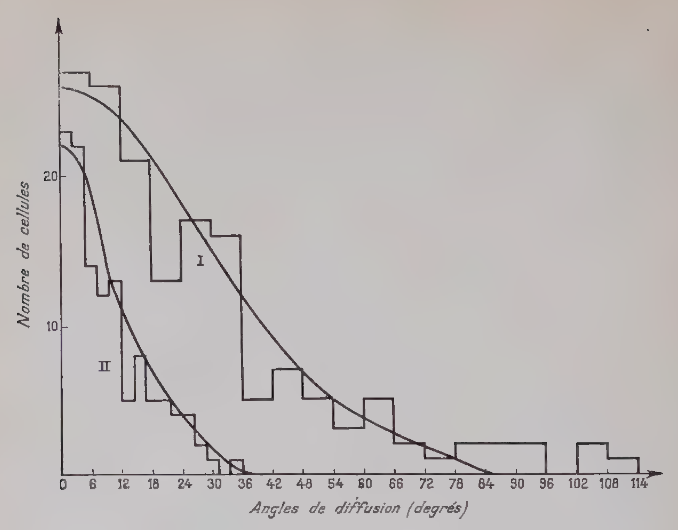



Fig. 6. — Distribution des angles de diffusion pour $t = 14\ \mu$ :
I : E = 275 keV II : E = 590 keV.

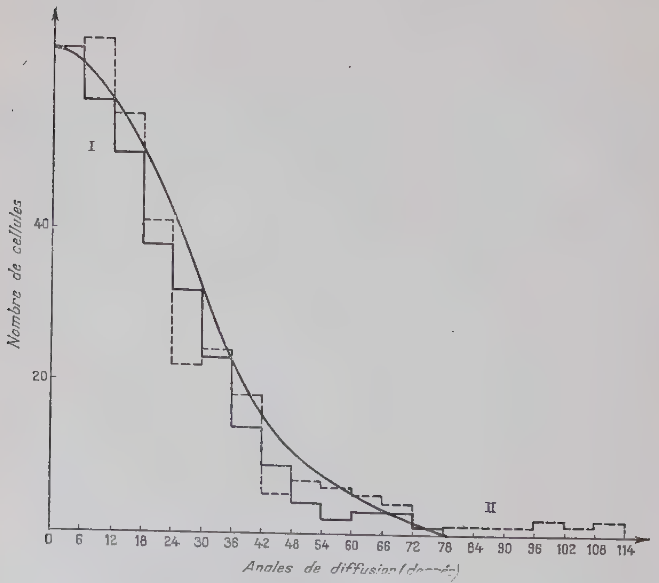



Fig. 7. — Distribution des angles de diffusion pour $t = 11\ \mu$ :
I : E = 275 keV Plaque n° 2.
II : E = 275 keV Plaque n° 3.

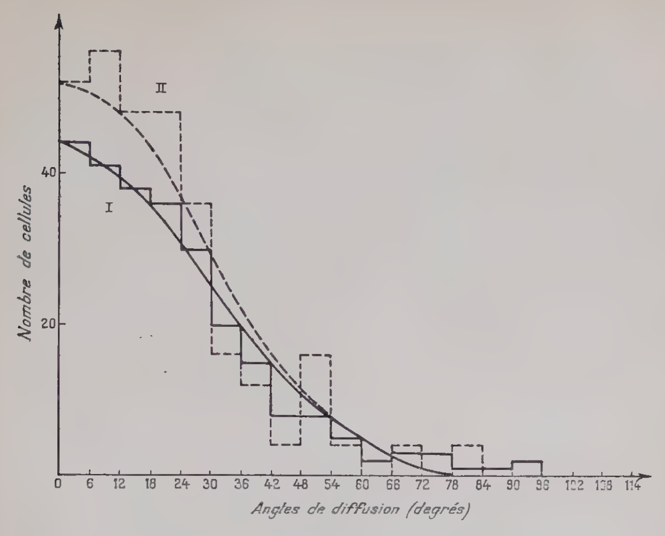



Fig. 8. — Distribution des angles de diffusion pour $t = 10,6\ \mu$ : E = 210 keV I : plusieurs angles II : premier angle.

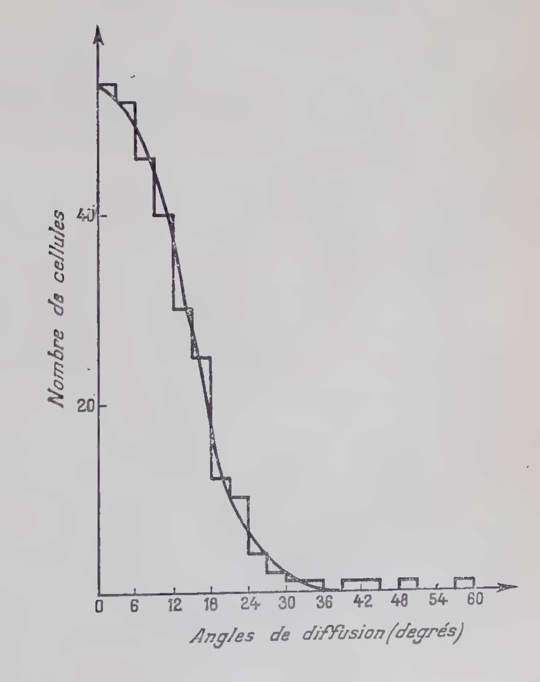



Fig. 9. — Distribution des angles de diffusion E = 590 keV $t = 11\ \mu$.

Le calcul des valeurs de l'angle entre tangentes espacées de 100 μ donne :

$$\bar{\theta}_{100} = 82° ; \qquad \bar{\theta}'_{100} = 37°4.$$

Il était intéressant de vérifier la reproductibilité des résultats d'une plaque à une autre, en comparant les distributions des angles de diffusion pour une même énergie : 275 keV, et avec la même longueur de cellule : 11 μ, pour la plaque n° 2 avec 316 cellules de 82 traces et pour la plaque n° 3 avec 296 cellules de 77 traces. On obtient ainsi les histogrammes I et II de la figure 7, qui se différencient surtout par une queue plus importante de l'un d'eux, d'où les deux valeurs :

$$n° 2 : \bar{\theta}_{11} = 19° ; \qquad n° 3 : \bar{\theta}_{11} = 18°5$$

soit, après normalisation pour des cellules de 100 μ :

$$n° 2 : \theta_{100} = 77° ; \qquad n° 3 : \bar{\theta}_{100} = 75°.$$

Dans ces plaques, les traces choisies pour la mesure pénétraient par la surface avec une direction initiale correcte par rapport au spectrographe. L'angle de diffusion, rapporté à la même longueur de cellule, a une valeur inférieure à celle obtenue avec la plaque n° 1, en ne faisant aucune discrimination sur la direction des traces près de leur origine dans l'émulsion.

De même pour l'énergie de 590 keV, une mesure analogue de la diffusion sur 373 cellules de 70 traces donne un angle : $\bar{\theta}'_{11} = 8°5$ et après normalisation : $\bar{\theta}'_{100} = 35°6$, valeur inférieure à la précédente.

Mesure de l'angle de diffusion sur les premières cellules. — Dans le domaine d'énergie étudié, il n'est plus possible de supposer que l'énergie de la particule est suffisamment élevée pour pouvoir négliger la perte d'énergie dans l'émulsion. Il est donc préférable de mesurer seulement l'angle entre les deux premières cordes sur chaque trace. Par exemple, la distribution des angles de diffusion a été mesurée pour des traces de faible énergie : 210 keV, dans un cas, en prenant plusieurs angles des traces (histogramme I de la figure 8), dans l'autre cas, en prenant seulement le premier angle de chaque trace (histogramme II de la figure 8).

Les angles moyens correspondants sont : $\bar{\theta}_1 = 23°$ et $\bar{\theta}_2 = 21°$, ce qui met en évidence l'augmentation sensible de θ, quand le parcours est faible.

D'après la formule théorique de la diffusion, l'angle moyen de diffusion doit être proportionnel à la racine carrée de la longueur de cellule. Pour vérifier expérimentalement cette relation, plusieurs séries de mesures ont été effectuées pour la même énergie de 590 keV, en

choisissant des longueurs de cellules très différentes : 11 μ, 14 μ, 22 μ et 33 μ.

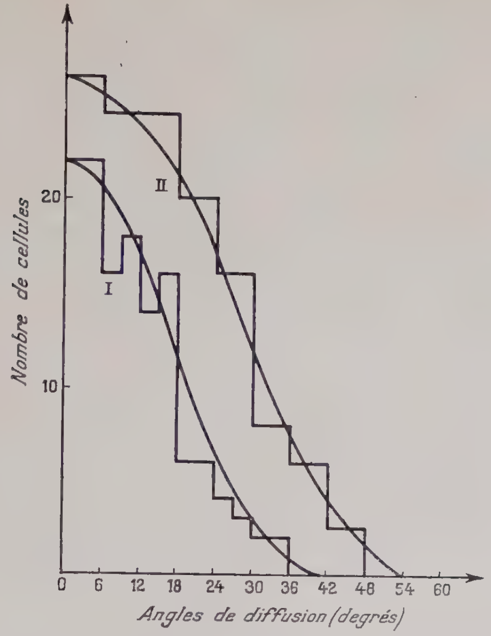



Fig. 10. — Distribution des angles de diffusion :
E = 590 keV I : $l$ = 22 μ II : $l$ = 33 μ.

Les histogrammes obtenus sur les figures 6, 9 et 10 donnent les valeurs suivantes de l'angle $\bar{\theta}$ :

$$\bar{\theta}_{11} = 8°5 ; \quad \bar{\theta}_{14} = 10° ; \quad \theta_{22} = 11°9 ; \quad \bar{\theta}_{33} = 15°8.$$

Tableau I

| Energie en keV | $\bar{\theta}°$ sans coupure | $\bar{\theta}°$ avec coupure | Cellule en μ |
|---|---|---|---|
| 170 | 30 ± 3 | 28,3 | 10,6 |
| 210 | 22 ± 2 | 21,2 | 10,6 |
| 275 | 19,3 ± 1 | 18,3 | 11 |
| 370 | 11,5 ± 1 | 10,5 | 10 |
| 590 | 8,7 ± 0,5 | 8,3 | 11 |
| 780 | 6,8 ± 0,5 | 6,8 | 16 |

La courbe de la figure 11 met en évidence cette variation proportionnelle à $\sqrt{t}$ dans la limite des erreurs expérimentales. La comparaison des histogrammes précédents montre que la queue de diffusion disparaît en utilisant des cellules de grande longueur, les traces présentant

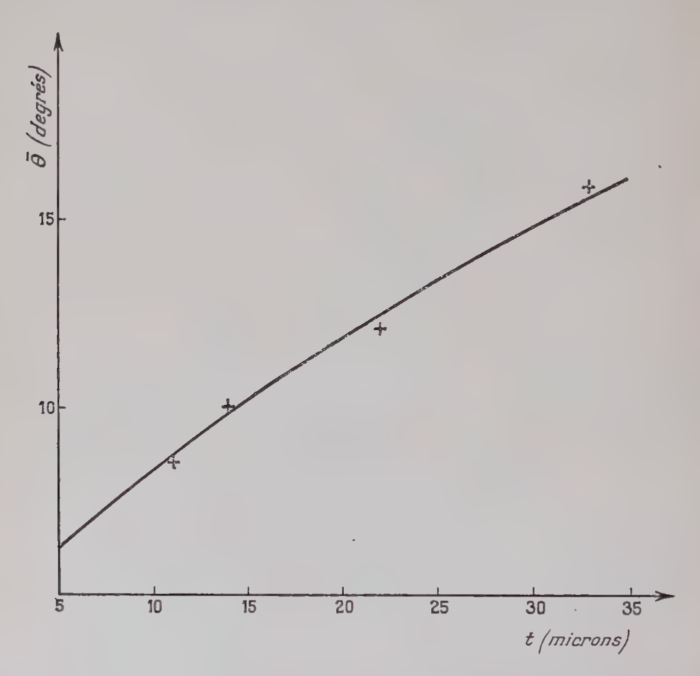



Fig. 11. — Variation proportionnelle à $\sqrt{t}$ de l'angle moyen de diffusion en fonction de la longueur de cellule $t$.

de grands angles sortant en général plus rapidement de l'émulsion que les autres.

Les résultats de l'ensemble des mesures, effectuées sur le premier angle de chaque trace, pour six valeurs de l'énergie des électrons, sont rassemblés dans le tableau I, qui donne les valeurs des angles de diffusion sans coupure et avec coupure, ainsi que les longueurs de cellules correspondantes.

Pour permettre de comparer ces résultats expérimentaux avec les résultats théoriques, il est nécessaire de les standardiser pour une cellule de 100 μ, au moyen de la formule donnée précédemment, qui tient compte du facteur d'affaiblissement géométrique : 0,816 et du facteur de coupure : 0,91, soit un facteur d'affaiblissement total de 0,74.

Le tableau II résume ces calculs, et donne, pour chaque énergie, la valeur de l'angle de diffusion entre tangentes, pour une cellule de 100 μ : $\bar{\theta}_{100}$, et la valeur de la constante de diffusion correspondante K,

TABLEAU II

| Energie en keV | $\bar{\theta}_{100}$ en degrés | K en $\frac{\text{degrés} \times \text{MeV}}{(100\ \mu)^{1/2}}$ |
|---|---|---|
| 170 | 123 ± 9 | 20,9 ± 1,9 |
| 210 | 92 ± 7 | 19,3 ± 1,7 |
| 275 | 76 ± 4 | 20,9 ± 1,5 |
| 370 | 48 ± 3 | 17,8 ± 1,4 |
| 590 | 35 ± 2 | 20,7 ± 1,6 |
| 780 | 23 ± 2 | 17,9 ± 1,8 |

pour les angles en degrés, et l'énergie en MeV. L'erreur probable relative sur l'angle varie de 8 à 5 p. 100.

COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC LA THÉORIE. — Toutes les théories de la diffusion multiple donnent approximativement les mêmes résultats numériques. La courbe de la figure 12, représentant la variation théorique de l'angle moyen de diffusion en fonction de l'énergie, a été

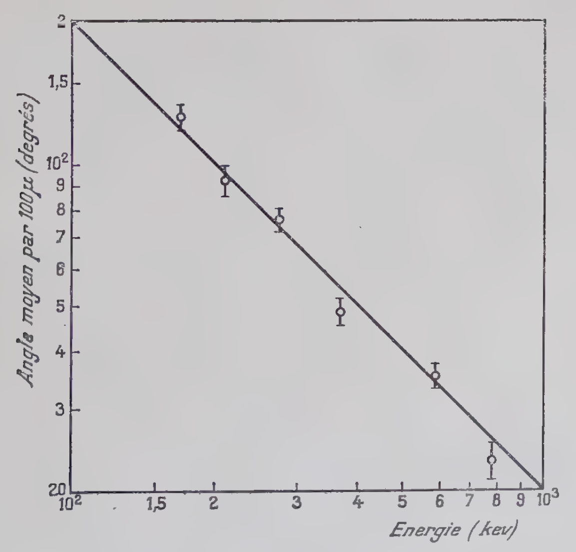



Fig. 12. — Courbe angle moyen de diffusion-énergie pour les électrons.

calculée pour des électrons et pour $t = 100\ \mu$, en utilisant la fonction de probabilité de Molière et a été donnée par Goldschmidt-Clermont (25).

Les résultats expérimentaux trouvés pour six énergies différentes montrent, dans la limite de l'erreur probable, un accord très satisfaisant avec la valeur théorique, sauf pour 370 keV où la valeur expérimentale est un peu faible.

D'autres auteurs, étudiant la diffusion de diverses particules simplement chargées, dans les émulsions Ilford G5, mais pour de grandes énergies, trouvent des valeurs de la constante de diffusion en bon accord avec la valeur théorique.

Dans le domaine des électrons de faible énergie, seul Hisdal (29) a étudié la diffusion multiple d'électrons de 590 keV, dans les mêmes émulsions. La constante de diffusion théorique, calculée d'après la relation établie précédemment, est :

$$K_{th} = 21,6 \frac{\text{degrés} \times \text{MeV}}{(100\ \mu)^{1/2}} .$$

La constante expérimentale résultant des présentes mesures est :

$$K_{exp} = 20,7 \pm 1,6 \frac{\text{degrés} \times \text{MeV}}{(100\ \mu)^{1/2}}$$

en excellent accord avec la valeur théorique dans la limite des erreurs, tandis que celle de Hisdal est très nettement inférieure :

$$K'_{exp} = 13,4 \pm 1,3 \frac{\text{degrés} \times \text{MeV}}{(100\ \mu)^{1/2}} .$$

Contrairement à cet auteur, je pense qu'il n'y a aucune raison de douter de la correction de la loi de diffusion simple, dans le cas des électrons, et que la courbe de diffusion-énergie peut être utilisée pour déterminer l'énergie des électrons, dans les émulsions nucléaires, dans le domaine de 100 à 1 000 keV.

## CHAPITRE III

### Transmission comparée des négatons et des positons, par les feuilles métalliques minces.

**Technique expérimentale.** — Des expériences antérieures, effectuées par J. Thibaud et Dupré La Tour (53), n'avaient pas montré de différence de comportement entre les négatons et les positons, dans leur passage à travers des feuilles de divers éléments métalliques. La conclusion de ces auteurs était que, en traversant des épaisseurs de matière inférieure à 500 mg/cm², les électrons positifs se comportent exactement comme les négatifs, subissant le même genre de diffusion, et

perdant leur énergie par l'effet des interactions de la même manière, ce qui se traduisait par une courbe d'absorption analogue. Certains aspects théoriques récents, conduisent cependant à penser que les champs individuels de ces deux particules pourraient manifester une certaine différence, qui pourrait être décelée expérimentalement, à condition d'utiliser une technique plus précise pour mesurer la diffusion ou l'absorption. En effet, des mesures effectuées par Chang, Cook et Primakoff (13) sur la transmission relative des négatons et des positons, à travers les fenêtres de platine et d'aluminium d'un compteur de Geiger-Müller, ont mis en évidence une différence d'absorption dans le platine. La technique récente des émulsions nucléaires sensibles aux électrons offrait une méthode intéressante pour reprendre cette étude avec précision, dans le domaine des faibles énergies (34).

Le premier problème à résoudre fut le choix de sources radioactives convenables. Pour les négatons, il était commode de continuer à utiliser le spectre continu du RaE, dont l'énergie maximum est 1,17 MeV, et qui a l'avantage d'être émis sans radiations γ. Sa période de 5 jours est relativement courte, mais la préparation de nouvelles sources est assez rapide, à partir d'une solution de RaD provenant du dépôt actif à évolution lente extrait de vieilles ampoules de Radon. Ces ampoules sont soumises à un nettoyage superficiel, suivi d'un broyage et d'un traitement à l'eau régale. Les dérivés RaD, RaE, RaF sont dissous, en même temps que des traces de métaux contenues dans le verre, en particulier un peu de plomb, qui suffit pour rassembler les dérivés actifs. Cette solution est soumise à un traitement de purification, puis mise en solution chlorhydrique, et conservée dans un récipient de pyrex, jusqu'à l'état d'équilibre. La préparation de RaE, isotope du bismuth, se fait par dépôt spontané sur une lame de nickel, en solution de ClH à 0,5 *n* sur un bain-marie bouillant. La vitesse du dépôt est accélérée par agitation, et le rendement peut atteindre 99 p. 100 au bout d'une heure. RaF étant plus facilement déposé que RaE, l'accompagne s'il n'a pas été préalablement éliminé, par dépôt spontané sur une lame d'argent. Même dans ce cas, le RaE ne sera pas pur, puisque le RaF se reforme continuellement. Ceci n'est pas gênant, puisque l'émission α du RaF n'affecte pas les mesures. Les sources de négatons ainsi formées sur une lame de nickel de 1 mm de large sur 30 mm de longueur donnaient une activité de 1 mC, permettant de faire des poses assez courtes pour rendre négligeable la correction de décroissance d'activité.

Pour les positons, le choix des sources était très limité. N'ayant pas la possibilité de préparer au laboratoire des isotopes à courte période, j'ai choisi l'isotope $^{22}$Na de période 3 ans, qui émet un spectre continu de positons jusqu'à une énergie maximum de 0,54 MeV, accompagné d'un spectre γ d'énergie maximum : 1,28 MeV. Le centre radiochimique de Amersham, en Angleterre, a pu me fournir une solution de chlorure

de sodium, dont l'activité spécifique était de 1 mC de $^{22}$Na par milligramme de matière. Cette solution a été évaporée goutte à goutte par chauffage à l'infra-rouge, sur un support identique à celui de la source RaE. Le dépôt obtenu présentait une bonne adhérence, même dans le vide, et une bonne uniformité d'activité. Les deux sources étaient placées simultanément à l'intérieur d'un spectrographe magnétique en champ uniforme, à focalisation semi-circulaire, schématisé sur la figure 13.

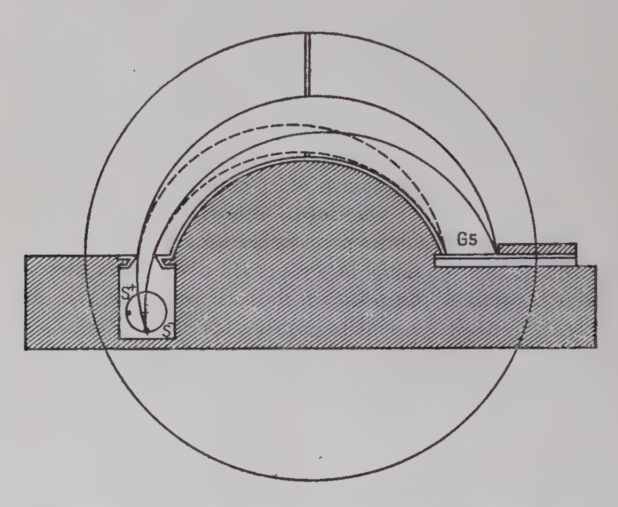



Fig. 13. — Schéma du dispositif spectrographique avec RaE et $^{22}$Na.

Elles étaient fixées sur un cercle mobile d'aluminium, dont une rotation de $\frac{\pi}{2}$ permettait de les intervertir rigoureusement d'une pose à la suivante. Ainsi, l'émission $\gamma$ du $^{22}$Na produisait un fond parasite constant dans toutes les expériences, d'ailleurs fortement réduit par l'interposition de 15 cm de plomb entre les sources et la plaque nucléaire. Les paramètres de focalisation ont été choisis d'après les travaux récents de Fowler, Schreffler, Cork et Owen (21) qui donnent la forme d'une raie en fonction des dimensions de la source, de la fente de sortie par rapport au rayon de courbure, et des dimensions du diaphragme. Ils ont montré l'intérêt d'utiliser des sources et des fentes de sortie de grande dimension parallèlement au champ magnétique, par rapport à leur largeur : les deux sources avaient $30 \times 1$ mm. La faible largeur des sources et l'ouverture du faisceau très réduite par des diaphragmes donnaient une focalisation aussi bonne que possible sur la moitié d'une plaque nucléaire placée normalement aux électrons incidents. Sur tout le parcours du faisceau, des parois continues d'alu-

minium réduisaient la diffusion des électrons. Pour accroître la précision relative des conditions expérimentales, toutes les précautions




Fig. 14. — Fins de traces de positons de 100 keV, enregistrées sur une émulsion G5, sans absorbant.

furent prises pour que le passage d'un enregistrement de négatons à celui des positons de même énergie se fasse en intervertissant seulement la position des sources, les deux moitiés d'une même plaque, et

en inversant l'orientation du spectrographe par rapport au champ magnétique. La partie non exposée de l'émulsion était protégée par une feuille épaisse de plomb, et n'enregistrait ainsi qu'un faible fond parasite de densité uniforme produit par les photoélectrons du $^{22}$Na. L'ensemble de ce dispositif était placé dans un vide de l'ordre de 50 microns. Avant chaque expérience, a été vérifiée la valeur du champ rémanent du noyau, dont les fluctuations auraient pu modifier sensiblement la courbure magnétique des trajectoires dans ce domaine des faibles énergies. Les lames métalliques ont été choisies en feuilles laminées, d'épaisseurs aussi uniformes que possible, telles que leurs densités superficielles soient pratiquement équivalentes. Elles sont maintenues en contact avec la surface de l'émulsion au moyen d'un support de plaque en laiton, qui permettait de maintenir avec précision la géométrie du dispositif.

La méthode choisie consistait, en principe, à comparer pour chaque source les traces du faisceau direct et les traces du faisceau transmis par chaque absorbant (fig. 14 et 15). Cependant pour qu'une plaque nucléaire soit exploitable, il est nécessaire que la densité des traces d'électrons par champ microscopique soit comprise entre des limites très rapprochées. Il a donc été nécessaire de déterminer par des essais préalables, pour chaque source et pour le cas des faisceaux absorbés ou non, le temps de pose optimum donnant une densité de traces facile à mesurer : ainsi, la durée d'exposition pour les faisceaux transmis par les feuilles métalliques a dû être multipliée par un facteur 10. Pour chaque série de poses, le champ magnétique a été choisi d'après la courbe parcours-énergie, connue pour les électrons dans l'aluminium, et maintenu rigoureusement constant et de même sens dans l'électro-aimant. Les faisceaux directs émis par les sources : RaE et $^{22}$Na sont enregistrés sur les deux moitiés d'une même émulsion G5 de 100 μ d'épaisseur pendant une dizaine de minutes. Les faisceaux transmis par une lame métallique le sont ensuite sur une deuxième émulsion de même fabrication, avec un temps de pose plus long. Les deux plaques nucléaires sont développées simultanément et dans des conditions identiques. On obtient ainsi sur chacune d'elles deux plages correspondant, l'une aux négatons, l'autre aux positons, et entre les deux, une zone de quelques millimètres de large qui, protégée par du plomb, permet de déterminer le fond de traces parasites.

L'examen des traces est effectué au moyen d'un microscope à projection, l'exploration de la plaque se faisant champ par champ, pour une ordonnée déterminée, et sur la même abscisse pour toutes les plaques. L'opération de comptage des traces dans un champ est facilitée par un crayon à contact électrique, qui permet en même temps de dessiner les traces et d'enregistrer leur nombre, en commandant un compteur mécanique par l'intermédiaire d'un amplificateur. Un comptage correct des traces d'électrons nécessite l'adoption d'une règle de sélection précise, pour les distinguer des traces du fond. Seules sont dénombrées

les traces d'électrons partant de la surface de l'émulsion, se terminant dans l'émulsion, dont le parcours est inférieur, ou au plus égal, à celui

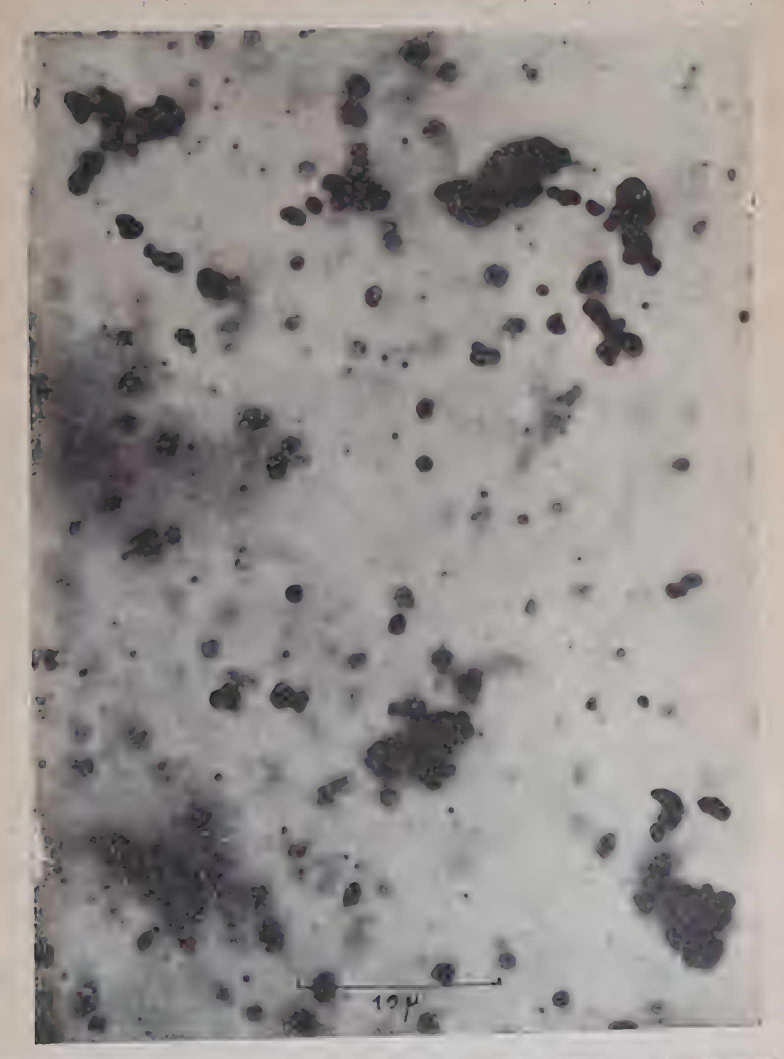



Fig. 15. — Fins de traces de positons de 100 keV, enregistrées sur une émulsion G5, après absorption par une feuille de platine de 18,8 mg/cm².

correspondant à l'énergie des électrons focalisés en ce point. Les amas de traces indiscernables ainsi que les fragments séparés par une faible lacune sont comptés pour une seule trace. L'application de cette règle

a permis à trois observateurs différents de trouver, pour une même plaque, des résultats en accord satisfaisant. Le facteur d'appréciation personnelle est réduit, en prenant la moyenne arithmétique des trois séries de comptages indépendants. Le fond parasite, mesuré dans des régions non exposées aux faisceaux incidents, est déduit des comptages précédents.

**Résultats expérimentaux.** — Dans le but de comparer l'absorption des négatons et des positons en fonction du nombre atomique de l'élé-

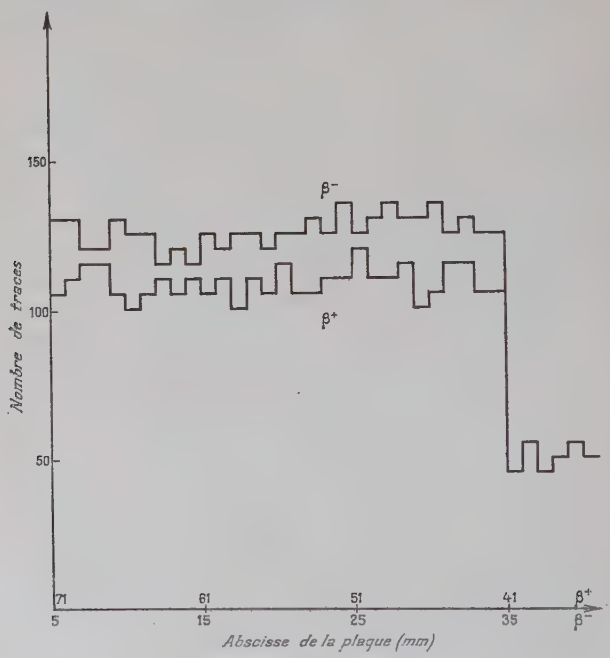



Fig. 16. — Faisceaux directs émis par RaE et $^{22}$Na.

ment, j'ai choisi des feuilles métalliques de densités très différentes, et d'épaisseur correspondant à une limite d'absorption de l'ordre de 100 keV pour les électrons. L'élément lourd était le platine sous forme d'une feuille de 76/10 000 mm qui, pesée à 0,5 mg près, donnait une masse superficielle de 18,8 mg/cm². L'élément moyen était l'argent en feuille de 12/1 000 mm d'épaisseur, avec une masse superficielle de 12,6 mg/cm², et l'élément léger était l'aluminium en feuille de 5/100 mm d'épaisseur, avec une masse superficielle de 14,7 mg/cm².

Les résultats du comptage des traces se traduisent, par exemple pour

les deux plaques relatives au platine, par les figures 16 et 17 qui donnent le nombre de traces pour les négatons et les positons en fonction de l'abscisse de la plaque, donc de l'énergie des électrons. La première est relative aux faisceaux directs sans absorbant, et permet de

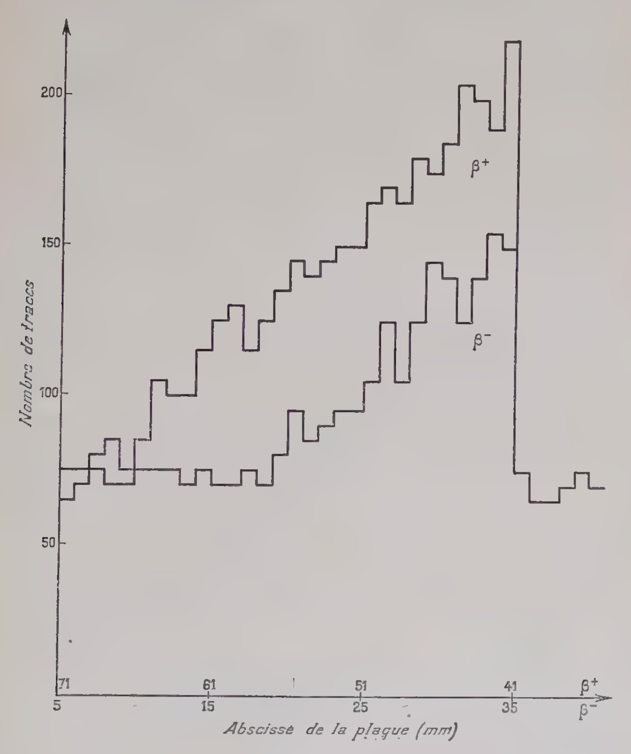



Fig. 17. — Faisceaux transmis par Pt : 18,8 mg/cm².

connaître le nombre moyen de traces pour chaque faisceau par rapport au fond. La deuxième, relative aux faisceaux absorbés par la feuille de platine, montre nettement la différence d'énergie entre les limites d'absorption relatives aux $\beta^-$ et $\beta^+$.

A partir de ces résultats bruts de densités de traces, il est facile d'exprimer le coefficient de transmission de la feuille, par le rapport du nombre de traces transmises au nombre de traces enregistrées sans absorbant pendant la même durée de pose, en des points correspondants de deux émulsions identiques, et se rapportant à la même région de la lame métallique. On obtient ainsi les figures 18, 19 et 20, qui traduisent les valeurs des coefficients de transmission en fonction de

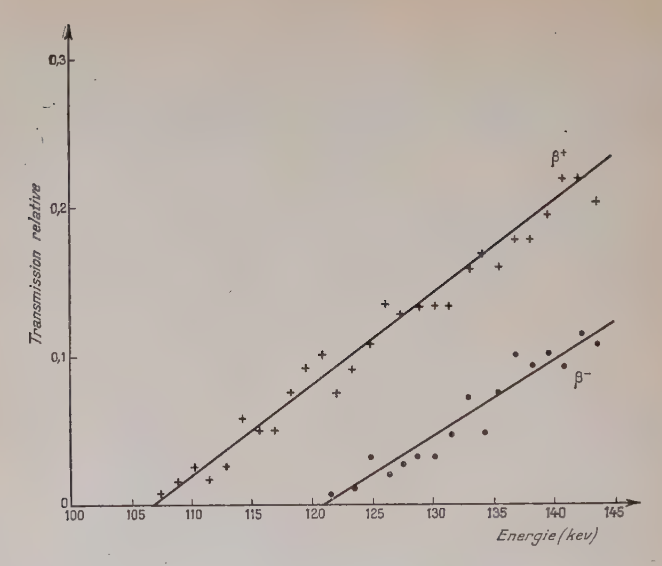



Fig. 18. — Transmission relative par Pt : 18,8 mg/cm²
en fonction de l'énergie des électrons.

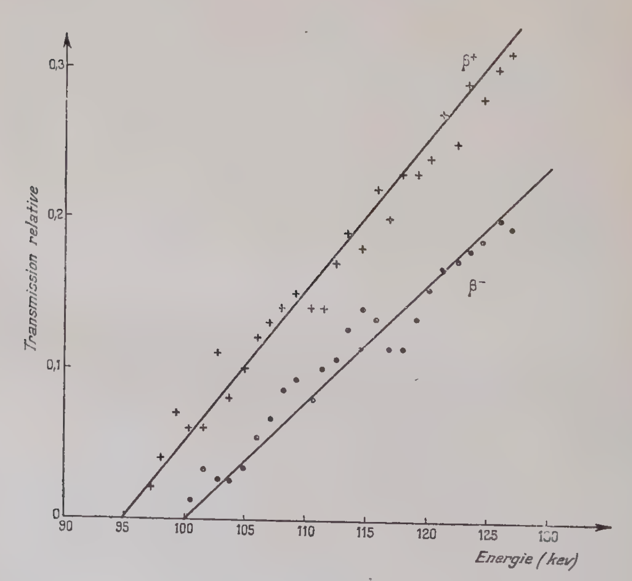



Fig. 19. — Transmission relative par Ag : 12,6 mg/cm²
en fonction de l'énergie des électrons.

l'énergie des négatons et des positons en keV, relatives aux feuilles de platine, d'argent et d'aluminium, de masses superficielles très voisines. La comparaison de ces courbes de transmission met en évidence, pour l'élément de nombre atomique élevé (Z = 78), une limite d'absorption pour les positons à 107 keV, inférieure de 14 keV à celle des négatons. Pour l'argent de nombre atomique moyen (Z = 47), la différence de limite d'absorption n'est plus que de 5 keV et, pour l'élément léger (Z = 13), la différence n'est plus appréciable.

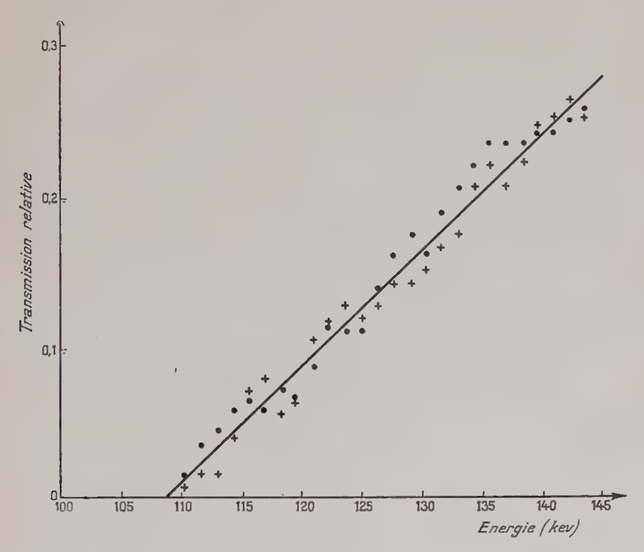



Fig. 20. — Transmission relative par Al : 14,7 mg/cm² en fonction de l'énergie des électrons :
+ : β+ . : β−.

Ces résultats expérimentaux montrent aussi qu'une feuille de platine ayant la même masse superficielle qu'une feuille d'aluminium, donne une transmission relative plus faible pour une énergie donnée. Enfin, pour la même feuille de platine ou d'argent, le coefficient de transmission des positons est toujours supérieur à celui des négatons, pour des énergies de 100 à 140 keV. Pour la feuille d'aluminium, les mesures d'absorption avec une feuille mince de 14,7 mg/cm² n'ont pas permis d'observer une différence significative entre les négatons et les positons pour les mêmes basses énergies.

Les résultats précédents sont en accord qualitatif avec ceux de Chang, Cook et Primakoff (13) qui ont mesuré la transmission relative négaton-positon pour un intervalle d'énergie de 50 à 750 keV, à travers

des feuilles de platine et d'aluminium, au moyen d'un compteur de Geiger-Müller à fenêtre en bout. Ces chercheurs n'ont pas trouvé de différence entre les négatons et les positons avec 10,83 mg/cm² d'aluminium. Cependant, les résultats des derniers travaux de Seliger (48) récemment publiés, et obtenus avec un compteur $2\pi$, montrent qu'il est possible de mettre en évidence cette différence dans l'aluminium, en étudiant la transmission de feuilles plus épaisses dans un domaine d'énergie plus élevé.

**Discussion des résultats.** — Le problème de la pénétration des négatons et des positons dans les feuilles épaisses n'a pas encore été actuellement résolu par le calcul. Bothe (11) en utilisant les sections de choc de diffusion simple, dans le cas non relativiste, a fait des estimations de diffusion en arrière des électrons. Miller (39) substitue les sections de choc relativistes, obtenues respectivement pour les négatons et les positons par Bartlett et Watson (3) et Massey (35). En utilisant ainsi les résultats de Bothe, il montre qu'il doit y avoir un excès de diffusion en arrière des négatons par rapport aux positons. Cela a été vérifié expérimentalement par Seliger (46) (47) qui, en comparant la diffusion en arrière des $\beta^-$ de $^{131}I$, $^{32}P$, RaE et des $\beta^+$ de $^{22}Na$, trouve que le coefficient de diffusion en arrière est indépendant de l'énergie, mais qu'il est plus faible pour les positons que pour les négatons, quel que soit le nombre atomique de la matière diffusante.

La question se posait donc de savoir si, en raison de leur excès de diffusion en arrière, les négatons sont moins bien transmis que les positons. C'est ce que les résultats expérimentaux précédents ont vérifié. Une interprétation qualitative de ces résultats peut être fournie par les résultats des calculs théoriques de parcours et de pouvoir d'arrêt des négatons et des positons, publiés par Rohrlich et Carlson (45). Récemment, une théorie de la pénétration des électrons dans un milieu infini a été développée par Spencer (49). Cette théorie ne peut pas exactement s'appliquer aux expériences précédentes, parce qu'elle néglige l'effet de transition entre la feuille métallique et le gaz environnant.

L'excès de diffusion en arrière des négatons sur celle des positons peut s'expliquer dans la diffusion multiple, par l'effet cumulatif des sections de choc de diffusion simple, plus grandes pour les négatons. Le rapport expérimental de diffusion en arrière : $\frac{\beta-}{\beta+} = 1,3$ est en accord qualitatif avec le rapport théorique. Cependant, en tenant compte seulement de la diffusion, $\frac{\beta-}{\beta+}$ devrait tendre vers 1 pour de faibles Z, ce qui n'est pas mis en évidence par les courbes de Seliger (47), où $\frac{\beta-}{\beta+}$ pour l'aluminium est même plus grand que pour le plomb. Cela permettrait, dans ce cas, d'attribuer le grand excès de diffusion en arrière des

négatons à faible Z à un plus grand pouvoir d'arrêt des positons, plutôt qu'à un excès de diffusion des négatons.

Mais, d'après les résultats actuels, la transmission des négatons est toujours plus faible que celle des positons. Rohrlich et Carlson (45) ont calculé les différences négaton-positon pour la perte d'énergie et pour la diffusion multiple dans l'aluminium, l'étain et le plomb, en utilisant des sections de choc correctes de diffusion élastique et inélastique. Ils trouvent que, pour les faibles énergies inférieures à 350 keV, les positons perdent plus d'énergie que les négatons, et que la diffusion des négatons est seulement très légèrement supérieure à celle des positons. Ces deux faits impliquent que, pour de faibles nombres atomiques, à de basses énergies, il est possible de compenser un petit excès de diffusion des négatons par un pouvoir d'arrêt plus grand des positons. Pour des nombres atomiques élevés, l'excès de diffusion proportionnel à $Z^2$ dépasse toutes les différences de perte d'énergie. A des énergies supérieures à 350 keV, le pouvoir d'arrêt pour les positons devient plus faible que pour les négatons, et contribue, en même temps que l'excès de diffusion des négatons, à rendre la transmission des positons plus grande que celle des négatons.

L'effet de la diffusion multiple peut être évalué en fonction de l'inclinaison moyenne (cos θ) des trajectoires de l'électron, à une longueur de parcours $s$ après son entrée dans le milieu, qui est donnée par l'expression :

$$(\cos\theta) = \exp\left[-2\pi N\int_0^s ds\int_{-1}^{+1}\sigma(\theta, s)\times(1-\cos\theta)d(\cos\theta)\right].$$

N est le nombre de centres de diffusion par centimètre cube, $s$ est une fonction monotone de l'énergie E :

$$s = \int_0^s ds = \int_E^{E_0}\left|\frac{dE}{ds}\right|^{-1} dE,$$

si bien que les symboles $s$ et E sont équivalents.

$\sigma(\theta, E)$ est la section de choc élastique par unité d'angle solide, pour des particules d'énergie totale E.

Il est possible de définir une distance de pénétration $z_d$, à laquelle les particules ont perdu leur orientation initiale, par la condition :

$$(\cos\theta) = \frac{1}{e}$$

qui devient :

$$2\pi N\int_0^{z_d} ds\int_{-1}^{+1}\sigma(\theta, s)\times(1-\cos\theta)d(\cos\theta) = 1.$$

Rohrlich et Carlson utilisent $z_d$ comme mesure de la profondeur de pénétration moyenne. Plus grande est la valeur de $z_d$, plus loin la particule peut pénétrer, avant d'être détournée et diffusée. Ils trouvent

pour une énergie initiale de 102 keV que $\frac{z_d^+}{z_d^-} = 1.01$ dans l'aluminium, et $\frac{z_d^+}{z_d^-} = 1,24$ dans le plomb. Les résultats expérimentaux présents montrent bien l'augmentation du rapport de transmission des positons à la transmission des négatons avec l'accroissement du nombre atomique. On peut donc utiliser la distance de pénétration $z_d$ comme indice de transmission.

En résumé, dans le passage à travers la matière. le comportement statistique des négatons et des positons présente des différences faibles, mais nettes, qui les distinguent dans les phénomènes de diffusion simples. Ces différences sont relatives à :

1° La section de choc pour la diffusion inélastique par les électrons atomiques.
2° L'énergie maximum de transfert dans la diffusion inélastique.
3° La section de choc de la diffusion élastique.

Les diffusions simples sous de grands angles, pour lesquelles ces différences peuvent atteindre un facteur de 2 à 3, sont relativement si rares que les processus comportant plusieurs collisions doivent présenter des différences beaucoup plus faibles.

La différence négaton-positon de dispersion en énergie dans les feuilles minces, qui dépend seulement de la section de choc de diffusion inélastique, apparaît comme une faible différence dans la forme des distributions de dispersion, avec à peine un changement de la perte d'énergie la plus probable.

La différence de pouvoir d'arrêt, c'est-à-dire de taux moyen de perte d'énergie, est le résultat des différences de diffusion inélastique : section de choc et énergie maximum de transfert avec le même ordre de grandeur. Pour des énergies inférieures à quelques centaines de keV, les positons ont des taux de perte d'énergie inférieurs de quelques pour cent à ceux des négatons, le phénomène inverse se produisant à de plus hautes énergies. Ce pouvoir d'arrêt est difficile à mesurer directement. Dans les effets observables où il joue un rôle important, tel que le parcours, la différence négaton-positon relative à la diffusion multiple résultant de la section de choc de diffusion élastique est supérieure à la différence de pouvoir d'arrêt. Cela est surtout vrai pour les éléments lourds, puisque la différence relative de diffusion multiple dépend fortement du nombre atomique, contrairement aux différences relatives de pouvoir d'arrêt et de dispersion d'énergie.

En plus de la diffusion, un autre processus, qui joue un rôle important dans le passage des positons à travers la matière, est l'annihilation en vol. La probabilité totale d'annihilation avant l'arrivée au repos, augmente avec l'énergie initiale, de 10 à 15 p. 100 pour des énergies

·e quelques MeV, et varie peu avec le nombre atomique. L'intensité ·ansmise d'un faisceau de positons, en fonction de l'épaisseur de la ible est certainement réduite par annihilation, mais le parcours extra-olé peut très bien être insensible à une faible réduction progressive en ntensité. Jusqu'à présent, personne n'a mis en évidence expérimenta-ement, une différence de parcours entre les négatons et les positons, nais les mesures utilisables pour les positons sont limitées aux par-ours d'un spectre β dans l'aluminium. Cependant, la réduction de arcours due à l'annihilation pourrait être masquée par la plus faible liffusion multiple des positons par rapport aux négatons.

Les évaluations de la profondeur moyenne de pénétration $z_d^+$ ne sont as affectées par l'annihilation en vol, puisque $z_d^+$ est calculée en fai-ant une moyenne sur les positons, qui ont traversé des longueurs de arcours égales, et qui ont donc les mêmes occasions de s'annihiler, ndépendamment des directions de leurs parcours. La disparition de uelques-uns peut affecter l'intensité mais non la forme de la distribu-ion.

Les recherches théoriques précédentes sont limitées à un domaine de aibles énergies, pour lesquelles presque toute la perte d'énergie est lue aux collisions.

## CONCLUSION

Les recherches exposées dans les chapitres précédents constituent la artie essentielle de mes travaux relatifs aux émulsions nucléaires. Cependant, la longue mise au point de la technique de développement nécessité l'étude des traces à faible diffusion multiple, au minimum l'ionisation. Ces traces cosmiques de très grande énergie ont été enre-istrées, jusqu'à 20 000 m d'altitude au moyen de ballons-sondes du Service de la Météorologie nationale, à 3 600 m d'altitude en haute nontagne et au niveau de la mer. Leur étude, qui a fait l'objet d'un rticle (38), a permis de mettre en évidence deux spectres d'énergie ien différents, l'un produit par des gerbes cascades d'électrons de rande énergie, l'autre par des mésons. Les traces rectilignes présen-ant une diffusion inobservable ont permis de mesurer la distorsion de ourbure des émulsions et de contrôler l'amélioration du traitement.

Dans un autre domaine, j'ai eu l'occasion de faire appliquer la tech-ique des plaques nucléaires à l'étude de la radioactivité de l'atmo-phère d'un laboratoire, par identification des traces de particules α au noyen de la courbe parcours-énergie. Cela a fait l'objet d'une autre ublication (20).

Une application différente à la détection des neutrons rapides a per-nis une mesure de l'énergie des neutrons émis par la réaction :

$^9Be(d, n)^{10}B$, par l'étude des protons de recul qu'ils produisent par collision sur les atomes d'hydrogène de l'émulsion.

Depuis 1945, la technique photographique a été utilisée dans de très nombreux travaux relatifs au rayonnement cosmique et aux divers types de réactions nucléaires, qui nécessitaient l'enregistrement de particules $\alpha$, protons et mésons très ionisants.

Le but de mon travail était d'étendre le domaine d'application de cette technique aux particules les moins ionisantes.

Les résultats essentiels obtenus sont les suivants :

1° Le développement uniforme des émulsions de très grande épaisseur permet l'étude microscopique de très grandes longueurs de traces produites par des particules de très grande énergie.

2° La distorsion des émulsions au cours du traitement est rendue négligeable, ce qui permet d'augmenter la précision des mesures d'angles de diffusion sur les traces jusqu'à de grandes énergies.

3° La contraction des émulsions peut être totalement supprimée pour conserver au moment de l'observation la même géométrie qu'au moment de l'enregistrement et permettre une grande précision dans les mesures en profondeur, sans correction du facteur de contraction.

4° L'effacement complet du fond électronique obtenu en conservant la sensibilité des émulsions immédiatement avant l'enregistrement d'un phénomène facilite beaucoup la discrimination des traces étudiées, sans comparaison avec une plaque témoin.

5° L'énergie des électrons enregistrés est déterminée avec une bonne précision par la mesure d'un angle de diffusion sur plusieurs traces et l'utilisation de la courbe théorique diffusion-énergie, même dans le domaine des basses énergies.

6° La spectrographie magnétique des électrons peut utiliser, à la place des compteurs ou des plaques photographiques, des émulsions nucléaires qui permettent l'observation individuelle de chaque trace enregistrée.

7° L'utilisation des émulsions nucléaires a mis en évidence une différence certaine de diffusion entre les négatons et les positons dans leur passage à travers la matière.

En résumé, les émulsions nucléaires constituent maintenant un nouvel instrument d'étude, non seulement qualitative, mais quantitative du domaine des radiations $\beta$, concurremment avec les techniques électroniques, déjà développées. Leur application est possible dans les diverses branches de la physique nucléaire pour toutes les particules ionisantes de toutes énergies.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) ALBOUY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 1351.
(2) ALBOUY et FARAGGI. — *Rev. Sci. Instr.*, 1951, **22**, 532.
(3) BARTLETT et WATSON. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 612.
(4) BECQUEREL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1896, **122**, 420.
(5) BERRIMAN. — *Nature*, 1948, **161**, 432.
(6) BERRIMAN. — *Nature*, 1948, **162**. 992.
(7) BLAU. — *Z. Physik*, 1925, **34**, 285.
(8) BLAU et WAMBACHER. — *Akad. Wiss. Wien*, 1932, **141**, 617.
(9) BONETTI, DILWORTH et OCCHIALINI. — *Bull. C. Phys. Nucl. Bruxelles*, 1951, nº 13*b*.
(10) BOSE et CHOUDHURI. — *Nature*, 1941, **147**, 240.
(11) BOTHE. — *Ann. Physik*, 1948, **6**, 44.
(12) BROWN, CAMERINI, FOWLER, MUIRHEAD, POWELL et RITSON. — *Nature*, 1949, **163**, 47 et 82.
(13) CHANG, COOK et PRIMAKOFF. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 544.
(14) CLERC. — *La technique photographique*, 1946, 533 à 536.
(15) COSYNS et VANDERHAEGHE. — *Bull. C. Phys. Nucl. Bruxelles*, 1951, nº 15.
(16) DAINTON, GATTIKER et LOCK. — *Phil. Mag.*, 1951, **327**, 396.
(17) DAVIES, LOCK et MUIRHEAD. — *Phil Mag.*, 1949, **40**, 1250.
(18) DEMERS. — *Can. J. Research*, 1947, **25**, 223.
(19) DILWORTH, OCCHIALINI et PAYNE. — *Nature*, 1948, **162**, 102.
(20) ERDIK. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 445.
(21) FOWLER, SCHREFFLER, CORK et OWEN. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 916 et 966.
(22) FOWLER. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 169.
(23) GARDNER et LATTES. — *Science*, 1948, **107**, 270.
(24) GLAFKIDES. — *Chimie photographique*, 1949, 199.
(25) GOLDSCHMIDT-CLERMONT. — *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 33.
(26) GOLDSCHMIDT-CLERMONT, KING, MUIREHAD et RITSON. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **61**, 183.
(27) HERZ. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 478.
(28) HERZ. — *J. Sci. Instr.*, 1952, **29**, 15 et 60.
(29) HISDAL. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 790.
(30) JDANOV. — *J. Phys. Rad.*, 1935, **6**, 233.
(31) JENNY. — *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, Butterworths, London, 1951, 259.
(32) KINOSHITA. — *Proc Roy. Soc.*, 1910, **83**, 432.
(33) LATTIMORE. — *Nature*, 1948, **161**, 518.
(34) MARGUIN et MAITROT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 192.
(35) MASSEY. — *Proc. Roy. Soc.*, 1942, A **181**, 14.
(36) MICHL. — *Akad. Wiss. Wien*, 1912, **121**, 1431.
(37) MIGNONE. — *Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 897.
(38) MIKUMO et MAITROT. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 609.
(39) MILLER. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 452.
(40) MOLIÈRE. — *Z. Naturf.*, 1947, **2a**, 133; 1948, **3a**, 78.

(41) MÜGGE. — *Zentralblatt für mineralogie*, 1909, **71**, 114.
(42) OCCHIALINI et POWELL. — *Nature*, 1947, **159**, 189.
(43) POWELL, OCCHIALINI, LIVESEY et CHILTON. — *J. Sc. Instr.*, 1946, **23**, 102.
(44) REINGANUM. — *Z. Physik*, 1911, **12**, 1076.
(45) ROHRLICH et CARLSON. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 38.
(46) SELIGER. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 491.
(47) SELIGER. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 408.
(48) SELIGER. — *Phys. Rev*, 1955, **100**, 1029.
(49) SPENCER. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1597.
(50) SNYDER et SCOTT. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 220.
(51) TAYLOR. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **150**, 382.
(52) THIBAUD. — *Thèse*, 1925, 28.
(53) THIBAUD et DUPRÉ LA TOUR. — *C. R. Acad. Sci.*, 1934, **198**, 805.
(54) WAMBACHER. — *Wiss. Phot.*, 1939, **38**, 38
(55) WEINER et YAGODA. — *Rev. Sci. Instr.*, 1950, **21**, 39.
(56) WILLIAMS. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 568 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **169**, 531 ; *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 292.
(57) YAGODA et KAPLAN. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 910.

# RECHERCHES SUR L'ÉMISSION DE QUELQUES GAZ SOUS PRESSION ÉLEVÉE [1]

Par S. WENIGER



(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, soutenue le 30 octobre 1954.

## INTRODUCTION

L'étude spectroscopique des décharges dans les gaz sous faible pression a fait, depuis longtemps, l'objet de nombreuses recherches. Par contre, on a relativement peu de données sur la décharge dans les gaz comprimés.

1) L'étude de l'émission de l'hydrogène sous des pressions inférieures à 30 atmosphères avait déjà été faite. Je l'ai continuée pour des pressions allant jusqu'à 160 atmosphères (chapitre II).

2) L'étude expérimentale des décharges dans l'oxygène est également intéressante. J'ai pu reproduire au laboratoire les raies rouges interdites de l'aurore et j'ai aussi identifié quelques nouvelles bandes d'émission du système de Schumann-Runge ($B^3\Sigma$-$X^3\Sigma$) de la molécule d'oxygène (chapitre III).

De même, j'ai réussi à exciter les bandes atmosphériques interdites ($A^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) de $O_2$ dans l'oxygène pur (chapitre IV).

3) Le spectre d'émission de la molécule d'azote sous pression élevée présente également des particularités. Contrairement à ce qui a lieu sous faible pression, la température de vibration du premier système positif ($B^3\Pi_g$-$A^3\Sigma_u^+$) de $N_2$ est faible ; les bandes dans l'infra-rouge photographique sont très intenses et la structure de rotation est extrêmement développée (chapitre IV).

4) Les émissions dans les gaz rares comprimés ne semblent pas non plus être dépourvues d'intérêt. Elles m'ont permis de réaliser de nouvelles sources de rayonnement continu (chapitre V).

5) Enfin les décharges dans les gaz comprimés m'ont permis d'observer des modifications importantes que subissent les raies métalliques provenant de la vapeur des électrodes (chapitre VI).

## CHAPITRE PREMIER

### Dispositifs expérimentaux.

**Tube à décharge.** — Dans toutes mes expériences sur l'émission dans une atmosphère de gaz comprimé, le spectre est produit par étincelle ou arc jaillissant dans un éclateur représenté sur les figures 1 et 2.

Il a été construit aux Ateliers des Laboratoires du Centre national de

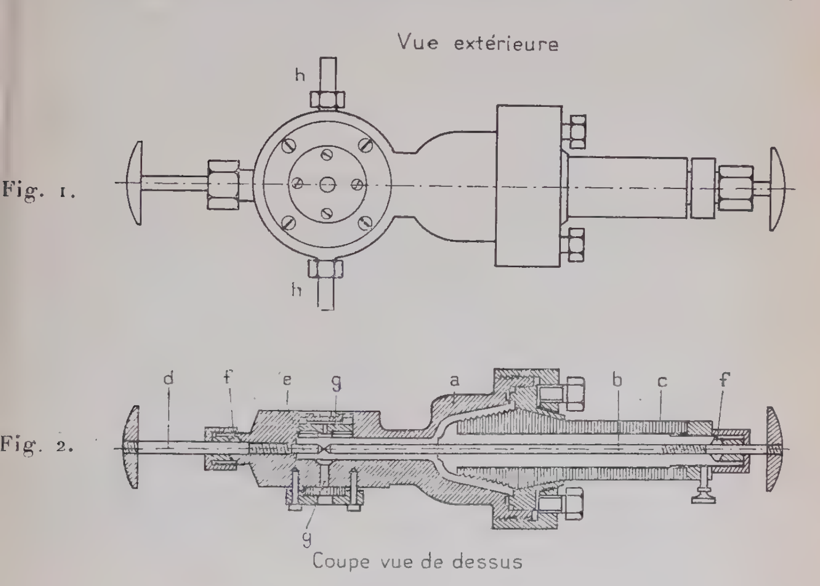



Fig. 1.

Fig. 2.

la Recherche scientifique à Bellevue. Il comprend un corps en acier inoxydable *(a)* comportant une enceinte étanche. Dans l'axe de l'enceinte arrivent deux tiges d'amenée de courant dont une *(b)* est isolée par une bougie de stéatite *(c)* et l'autre *(d)* est reliée à la masse. Les électrodes en cuivre *(e)* sont vissées sur ces tiges d'acier qui peuvent être déplacées suivant l'axe. La longueur de l'étincelle ou de l'arc peut être modifiée de l'extérieur. L'étanchéité de l'appareil est assurée par des presse-étoupe *(f)* et des joints en caoutchouc. L'appareil comprend aussi deux fenêtres en quartz *(g)* pour l'observation et deux tubulures *(h)* pour l'arrivée et l'évacuation du gaz. Au commencement de chaque opération on fait passer un courant de gaz pour chasser l'air de l'appareil ; ensuite on ferme le robinet de sortie et on isole l'enceinte de l'extérieur. L'appareil est construit de façon à pouvoir supporter une pression maximum de 150 kg/cm².

**Montage électrique.** — Le courant est fourni par un transformateur haute tension (50 000 V à vide) alimenté lui-même par le courant alternatif du secteur (110 V, 50 périodes). Le circuit du secondaire comprend l'éclateur, un ampèremètre thermique relié en série et un voltmètre électrostatique Abraham-Villard branché en parallèle. Lorsque l'étincelle jaillit, l'indication du voltmètre oscille autour de 10 000 V. En faisant varier les conditions de l'expérience par l'insertion d'une résistance dans le secondaire, l'intensité lue sur l'ampèremètre pouvait varier entre 100 mA et une fraction de milliampère. Dans le cas de l'excitation en décharge condensée, on relie, en dérivation aux deux bornes du secondaire du transformateur, d'une part, les armatures du condensateur et, d'autre part, les deux extrémités d'un circuit comprenant le tube à décharge et une coupure réglable. Dans ce cas, l'intensité du courant lue sur l'ampèremètre peut atteindre 250 mA et une dizaine d'étincelles suffisent pour donner un spectre intense.

**Spectrographes utilisés.** — Pour le visible et l'infra-rouge photographique j'ai employé le spectrographe de la S. G. O. à deux prismes en flint et un objectif de chambre ouvert à F/8 La dispersion linéaire est de l'ordre de 45 Å/mm vers 5 000 Å. Pour l'ultra-violet proche, je me suis servi d'un spectrographe Hilger à un prisme de quartz (prisme de Cornu). L'appareil est ouvert à F/15 environ. La dispersion linéaire sur les clichés est de 8 Å/mm vers 2 500 Å.

**Mesure de longueurs d'onde.** — Les mesures de longueurs d'onde ont été faites à l'aide d'un microscope comparateur permettant d'apprécier un déplacement de 5 microns sur la plaque. Les longueurs d'onde ont été déterminées par interpolation à l'aide de la formule de Cornu. Les spectres de comparaison (Hg, Fe, Ne) ont toujours encadré le spectre à étudier.

**Mesures spectrophotométriques.** — Pour étudier quantitativement la répartition d'intensité dans le spectre, j'ai utilisé la méthode classique de la photométrie photographique. On sait que celle-ci est basée sur la comparaison du spectre à étudier à une source étalon. Dans le visible et le proche infra-rouge, la source de comparaison était constituée par une lampe à incandescence à filament de tungstène, alimentée sous une tension continue de 220 V stabilisée et un courant de 150 mA (le régime de fonctionnement est ainsi assuré constant pendant la durée des poses). J'ai mesuré à l'aide du pyromètre optique à disparition de filament la température de brillance et j'en ai déduit la température de couleur de cette source.

*Gradation de la plaque photographique.* — A cet effet, j'ai photographié avec le même appareil dispersif et la même durée d'exposition

spectre de la source étalon secondaire et le spectre de la source dont n veut déterminer la distribution d'intensité. Le rayonnement de la ource étalon secondaire est progressivement affaibli par l'interposition ur le trajet des rayons lumineux de grilles métalliques noircies de ensités optiques connues (0,19 ; 0,43 ; 0,63 ; 0,87 ; 1,19). Pour faire a gradation, j'ai utilisé e montage représenté chématiquement par la igure 3.

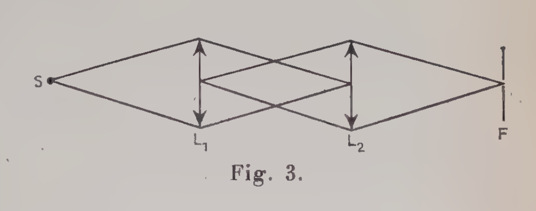


Fig. 3.

L'image de la lampe à ncandescence S est proetée, par l'intermédiaire d'une lentille $L_1$ le grande distance foale sur une lentille $L_2$ qui donne une image de $L_1$ sur la fente F du specrographe. Grâce à cette méthode, la fente du spectrographe est uniformément éclairée. Après développement, les clichés ont été étudiés au nicrophotomètre.

J'indiquerai dans les chapitres suivants les résultats des mesures photométriques, relatives à diverses émissions spectrales.

**Photométrie dans l'ultra-violet proche.** — La méthode photométrique est la même que dans le visible. Toutefois, l'étalon secondaire est onstitué par une lampe à hydrogène, alimentée sous tension de 2 000 V, o périodes. On sait que l'hydrogène émet un spectre continu dans 'ultra-violet. Sa répartition énergétique est connue depuis les travaux le Chalonge [6] et de Déjardin et Schwegler [10]. J'ai utilisé les donées de Déjardin et Schwegler.

## CHAPITRE II

### Etude de l'élargissement par effet Stark des raies de Balmer de l'hydrogène.

**Rappel des données théoriques.** — Depuis que J. Stark [60] a mis n évidence l'influence du champ électrique sur les raies spectrales, cet ffet a été étudié par plusieurs auteurs dans le cas des raies Balmer de 'hydrogène. Je rappelle brièvement les observations de Stark.

*Dans un champ électrique uniforme*, chaque raie est décomposée en omposantes dont le nombre augmente avec le numéro de la raie dans a série. Dans l'hydrogène, le déplacement de chaque composante est ymétrique par rapport au centre de la raie. En vertu de leur polarisaion, Stark distingue des composantes $\pi$ et $\sigma$. Les composantes $\pi$ sont

polarisées parallèlement et les composantes $\sigma$ perpendiculairement au champ dans l'observation transversale. L'observation longitudinale ne donne que les composantes $\sigma$ qui ne sont plus polarisées. Suivant Epstein [14], la valeur du déplacement $\Delta\nu$ d'une composante Stark dans un champ uniforme F est donnée par la formule suivante :

$$(1) \qquad \Delta\nu_{sec^{-1}} = \frac{3hF}{8\pi^2 mZe} n''(n''_2 - n''_1) - n'(n'_2 - n'_1).$$

Dans cette expression $n'$, $n'_1$, $n'_2$ sont les nombres quantiques du sous-niveau supérieur de la composante, $n''$, $n''_1$, $n''_2$, ceux du sous-niveau inférieur, $m$ et $e$, la masse et la charge de l'électron, Z, le nombre atomique et $h$, la constante de Planck.

*Champ électrique non uniforme. — Répartition de Holtsmark* [27]. — Cet auteur a donné, pour la première fois, une théorie quantitative de l'élargissement des raies spectrales dans un champ créé par les particules chargées. Ce champ électrique, qui agit sur l'atome émetteur, varie constamment en intensité et en direction du fait des fluctuations dans le plasma gazeux. Holtsmark a établi l'expression du champ électrostatique dans le cas où le plasma est constitué par des ions, dipôles ou quadrupôles.

Il a introduit dans le calcul de la fonction de probabilité du champ électrique, la notion du « champ normal » défini par $F_n = 2,61\ N^{2/3} e$, N étant le nombre d'ions (électrons) par centimètre cube.

La fonction de probabilité du champ électrique dans le cas d'un plasma ionique s'exprime en fonction de $\beta = F/F_n$ par les deux développements suivants pour les cas limites :

$$(2) \quad P(F)dF = \frac{4}{3\pi} \beta^2 d\beta [1 - 0,4628\beta^2 + 0,1227\beta^4 - 0,02325\beta^6 + \ldots]$$

pour :

$$0 < \beta < 1,7,$$

et :

$$(3) \qquad P(F)dF = \frac{d\beta}{\pi\beta^{5/2}} \cdot 1,496 \left[1 + \frac{5.106}{\beta^{3/2}} + \frac{14.43}{\beta^3} + \ldots\right]$$

pour :

$$1,7 \leqslant \beta \leqslant \infty.$$

Gans [17] a discuté la validité de la fonction de probabilité de Holtsmark et l'a corrigée en tenant compte du diamètre de l'atome émetteur. D'après ces considérations, la répartition de Holtsmark n'est valable que lorsque le diamètre de l'atome émetteur est petit par rapport à la distance moyenne des particules chargées. Dans le cas contraire, la probabilité de distribution du champ électrique est gaussienne. La fonction de probabilité s'écrit alors :

$$(4) \qquad P(F)dF = \frac{4d\beta}{\sqrt{\pi}} \beta^2 e^{-\beta^2}.$$

Verweij [66], dans son travail sur l'effet Stark de l'hydrogène dans les atmosphères stellaires, a repris la théorie de Holtsmark. Il a montré qu'elle s'accorde avec l'expérience pour des pressions modérées.

La figure 4 montre l'allure de la courbe de P(β) en fonction de β

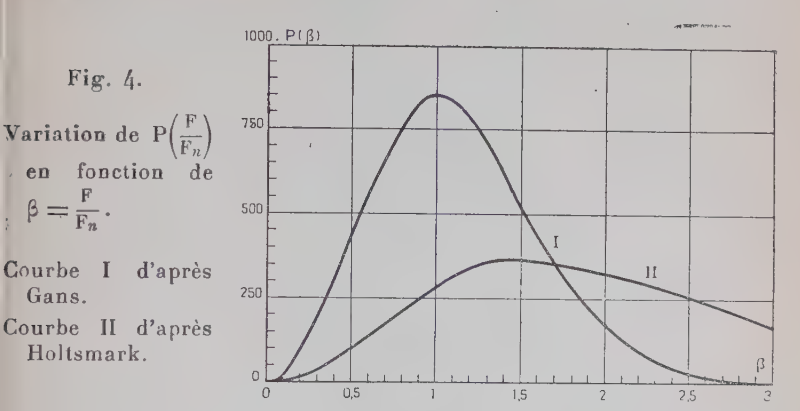



Fig. 4.

Variation de $P\left(\frac{F}{F_n}\right)$ en fonction de $\beta = \frac{F}{F_n}$.

Courbe I d'après Gans.

Courbe II d'après Holtsmark.

suivant Gans (courbe I) et Holtsmark (courbe II). On constate que le maximum de la courbe (I) a lieu pour $\beta = 1$ et celui de la courbe (II), pour $\beta = 1{,}4$.

**Travaux expérimentaux.** — 1) De nombreux chercheurs ont étudié le spectre d'émission de l'hydrogène sous des pressions inférieures à la pression atmosphérique. On connaît relativement peu de travaux pour les pressions élevées.

Mme Hanot [22] a mesuré les largeurs des raies Balmer émises dans le spectre d'une étincelle condensée sous des pressions ne dépassant pas 4 atmosphères. Elle a conclu que le champ interionique joue le rôle essentiel dans la décharge et que la valeur moyenne de ce champ varie comme $N^{2/3}$. Finkelnburg [16] a étudié des décharges fortement condensées dans l'hydrogène sous des pressions de 1 à 30 atmosphères. En comparant sommairement ses résultats à ceux de Rausch v. Traubenberg [20], cet auteur a trouvé que dans ses expériences le champ interionique moyen variait de $2.10^5$ à $2.10^6$ V/cm.

Le spectre de l'hydrogène émis dans un arc électrique a été étudié par des chercheurs de l'école d'Utrecht [2] [52] [55], Edels et Craggs [12] et plus récemment par Lochte-Holtgreven et ses collaborateurs [40].

2) *Dans mes expériences* sur le spectre d'émission de l'hydrogène, j'ai utilisé une décharge haute tension, non condensée, traversant ce gaz sous des pressions allant de la pression atmosphérique à 160 kg/cm². Les spectres de la figure A (planche I) montrent l'évolution qualitative du spectre lorsque la pression augmente. Sous une pression de

5 kg/cm², en dehors des raies Balmer modérément élargies, on trouve (spectre *a*) de nombreuses raies fines, provenant des électrodes et des impuretés contenues dans le gaz. Lorsque la pression augmente, les raies d'hydrogène s'élargissent et le fond continu avance progressivement vers les grandes longueurs d'onde en augmentant d'intensité. Sous la pression maximum de 160 kg/cm², toutes les raies ont disparu, sauf la raie $H_\alpha$ qui forme une large bande diffuse. A leur place, on trouve une émission continue intense et très étendue (spectre *c*). Dans l'ultra-violet, on observe un fort spectre continu s'étendant au-delà de 2 100 Å et qui semble être limité uniquement par la transparence de l'optique en quartz (spectre *e*). Ce résultat est en contradiction avec les observations de Finkelnburg qui a trouvé un arrêt du spectre entre 3 300 et 3 500 Å. Dans l'infra-rouge photographique, on observe également une émission continue intense s'étendant de la raie $H_\alpha$ jusqu'à 9 000 Å, limite de la sensibilité de la plaque (spectre *d*).

**Étude quantitative.** — 1) Le but de cette étude était de déterminer la densité moyenne des particules chargées et le champ moyen interionique dans la décharge par la comparaison des contours expérimentaux et théoriques des raies de Balmer. A cet effet, j'ai mesuré par la méthode décrite page 3 la distribution d'intensité dans le spectre pour diverses pressions. J'ai pu ensuite la comparer à la distribution calculée.

2) *Calcul du déplacement d'une raie par effet Stark dans le cas de champs élevés.*

Gebauer et Rausch v. Traubenberg [20] ont proposé la formule suivante pour calculer le déplacement $\Delta\nu$ d'une composante de la raie de Balmer en fonction d'un champ uniforme F :

$$\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}} = \pm aF - bF^2 \pm cF^3. \tag{5}$$

Dans cette expression, F est donné en $10^6$ V/cm ; les coefficients *a*, *b*, *c* sont des constantes relatives aux diverses composantes. Les valeurs de ces constantes ont été calculées par la mécanique ondulatoire. J'ai utilisé la formule ci-dessus et j'ai calculé les valeurs de $\Delta\nu$ pour diverses composantes des raies de Balmer et pour différentes valeurs de $F_n$.

3) *Calcul de l'intensité d'une raie élargie.* — La distribution d'intensité, relative à la composante *k*, est :

$$I_k(\lambda)d\lambda = I_k . P(\beta)d\beta \tag{6}$$

où $I_k$ est l'intensité totale d'une composante *k* non déplacée. $I_k$ est généralement admis constant ; sa valeur a été donnée par Schrödinger [58].

L'intensité d'une raie élargie sera :

$$I_t(\lambda)d\lambda = \sum_k I_k(\lambda)d\lambda = \sum_k I_k P(\beta)d\beta. \tag{7}$$

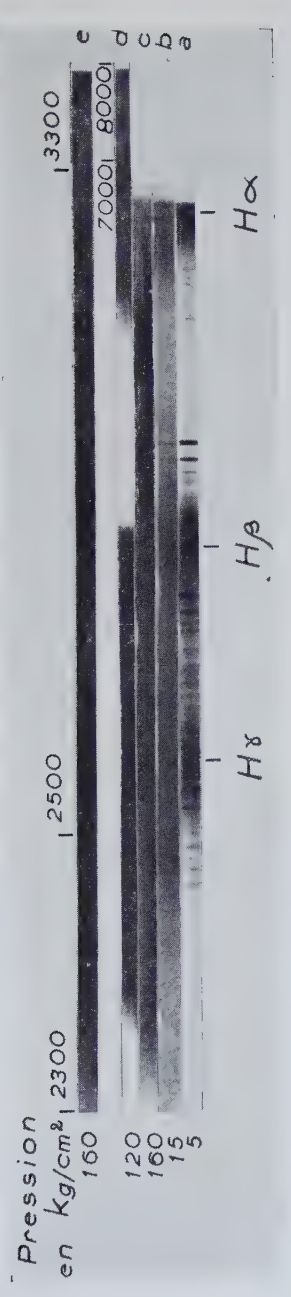



Fig. A. — Spectre d'émission de l'hydrogène comprimé.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

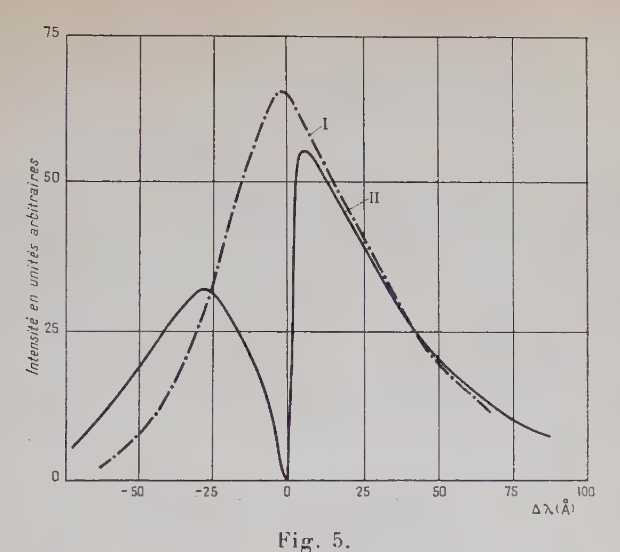



Fig. 5.

$H_\alpha$ { I) Profil expérimental $p = 30$ kg/cm². II) Profil théorique $F_n = 10^6$ V/cm.

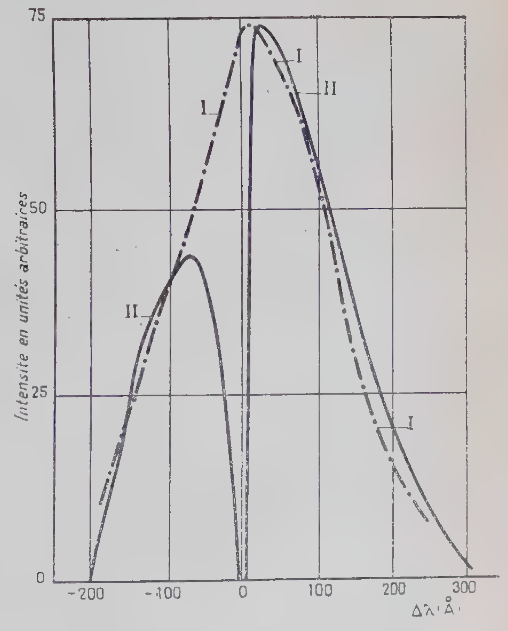



Fig. 6.

$H_\alpha$ { I) Profil expérimental $p = 120$ kg/cm². II) Profil théorique $F_n = 5.10^6$ V/cm.

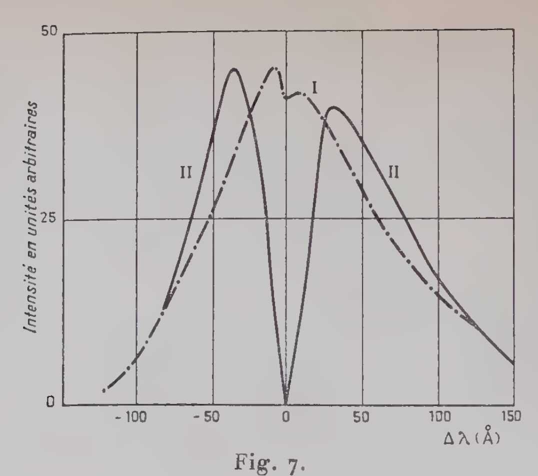



Fig. 7.

$H_\beta$ { I) Profil expérimental $p = 5$ kg/cm². II) Profil théorique $F_n = 5.10^6$ V/cm.

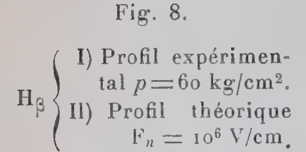
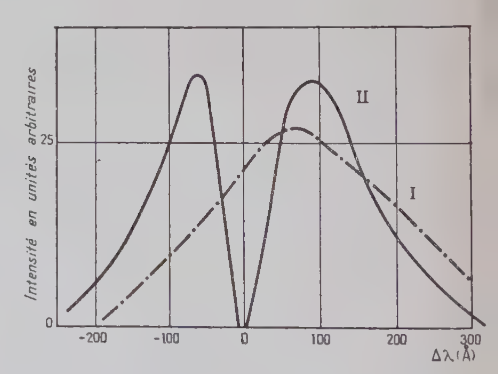


Fig. 8.

$H_\beta$ { I) Profil expérimental $p = 60$ kg/cm². II) Profil théorique $F_n = 10^6$ V/cm.




Dans le cas des champs interioniques forts, la fonction de probabilité est gaussienne, et :

(8) $$I_k(\lambda)d\lambda = \frac{4}{\sqrt{\pi}} . I_k \beta^2 e^{-\beta^2} . d\beta.$$

En sommant pour toutes les composantes :

(9) $$I_t(\lambda)d\lambda = \sum_k I_k(\lambda)d\lambda = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_k I_k . \beta^2 e^{-\beta^2} d\beta.$$

A l'aide des formules (8) et (9), j'ai tracé les contours théoriques relatifs aux diverses composantes des trois premières raies Balmer ainsi que leur contour global pour diverses valeurs du champ interionique moyen.

Les figures 5, 6, 7, 8 montrent quelques profils expérimentaux et

théoriques de raies de Balmer. Les profils calculés ont été multipliés par un facteur convenable pour les amener en coïncidence avec les contours expérimentaux pour les grandes distances du centre de la raie.

**Discussion.** — La comparaison de la distribution d'intensité obtenue expérimentalement aux profils calculés, d'après la théorie statistique, montre qu'il existe au voisinage du centre d'une raie de Balmer un désaccord important. Ce désaccord peut provenir soit des approximations admises au cours de l'établissement des relations théoriques, soit de la complexité du processus d'émission dans le tube à décharge dont on aurait dû tenir compte.

Dans ce qui suit, je me propose d'examiner successivement quelques facteurs pouvant modifier le contour d'une raie. Ces facteurs sont :

1) La variation du champ électrique interionique à l'intérieur de l'arc ou de l'étincelle électrique plus particulièrement dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie.

2) La recombinaison radiative. Elle est liée à la préionisation qui réduit l'énergie d'ionisation de l'atome et l'intensité de la raie loin de son centre.

3) Elargissement par effet Doppler.

4) Influence de la largeur de la fente du spectrographe.

***Effet de la non-homogénéité de la source.*** — Dans les calculs du contour des raies Balmer, on avait admis implicitement que la source d'émission était homogène. En particulier, on suppose que, dans tous les points où se produit l'émission, le nombre d'ions par centimètre cube ainsi que la valeur de $F_n$ sont les mêmes. En réalité, il existe un important gradient de la concentration ionique dans la décharge (avec ou sans paroi) : la concentration en ions et électrons diminue rapidement vers la paroi.

Variation radiale de la concentration ionique. — *Faibles pressions du gaz.* — La concentration $N_r$ des ions dans la colonne positive, supposée cylindrique, à la distance $r$ de l'axe du tube satisfait la relation ci-dessous établie par Tonks et Langmuir [62] et Schottky [57].

$$\frac{d^2N_r}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dN_r}{dr} + \frac{Z}{D_a}.N_r = 0 \qquad (10)$$

où Z est la fréquence d'ionisation, c'est-à-dire le nombre d'ions formés par électron et par seconde. $D_a$ est le coefficient ambipolaire de diffusion radiale ; il est fonction de la température électronique.

Si l'on pose $r = x.\sqrt{\frac{D_a}{Z}}$ l'équation (10) devient :

$$\frac{d^2N_r}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dN_r}{dx} + N_r = 0. \qquad (11)$$

L'équation différentielle (11) a pour solution générale une fonction de Bessel J d'ordre zéro. La concentration ionique radiale $N_r$ s'écrira alors sous la forme suivante :

$$N_r = N_0 J_0(x). \tag{12}$$

La fonction $J_0(x)$ s'annule pour la première fois pour $x = 2{,}405$ quand $r = R$ (R étant la distance de l'axe du tube à sa paroi).

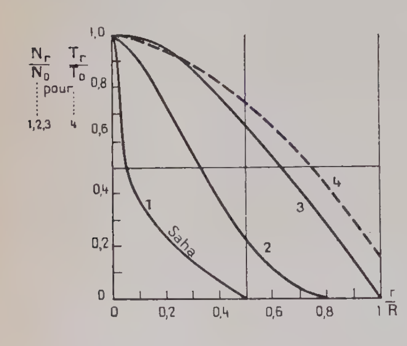



Fig. 9.

*a*) Variation de $N_r/N_0$ avec le rapport $r/R$ :

1) d'après la formule (15) Saha,
2) d'après la formule (14) Eleubaas-Hoyaux.
3) d'après la formule (13) Langmuir-Schottky.

*b*) 4) Variation de $T_r/T_0$ avec le rapport $r/R$ d'après Elenbaas.

La concentration ionique radiale s'écrira en conséquence :

$$N_r = N_0 J_0\left(2{,}405 \frac{r}{R}\right). \tag{13}$$

En faisant varier le rapport $\frac{r}{R}$ de 0 à 1, on peut suivre à l'aide de (13), pour une valeur donnée de $N_0$, la variation de la concentration ionique depuis l'axe jusqu'à la paroi du tube. Ceci est illustré par la courbe (III) de la figure 9.

*Influence du gradient radial sur le contour d'une raie H.* — En appliquant la formule (7) au cas de la répartition radiale des ions, l'intensité d'une raie dans un intervalle de longueur d'onde compris entre $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$ s'écrira :

$$I(\lambda)d\lambda = \int_{\frac{r}{R}=0}^{\frac{r}{R}=1} \left[\sum_k I_k . P(\beta_r)d\beta_r\right] dr.$$

Le réseau des courbes de la figure 10 montre la distribution d'intensité ainsi obtenue en fonction de $\frac{r}{R}$ pour divers $\Delta\lambda$. J'ai utilisé la valeur moyenne de la concentration électronique $N_0 = 10^{16}/\text{cm}^3$, déduite par Edels et Craggs à partir de leur profil expérimental de $H_\alpha$. J'ai déterminé, à l'aide de la courbe (3) de la figure 9, les valeurs de $N_r$, et j'ai tracé le profil théorique de la raie en fonction de $\frac{r}{R}$ que j'ai comparé au profil expérimental obtenu par ces auteurs (fig. 11).

La comparaison montre un bon accord entre l'expérience et la théorie

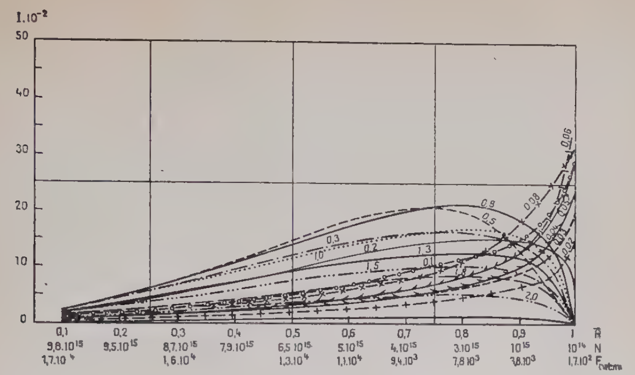



Fig. 10. — Distribution d'intensité théorique pour divers $\Delta\lambda$ de $H_\alpha$ en fonction de $\frac{r}{R}$.

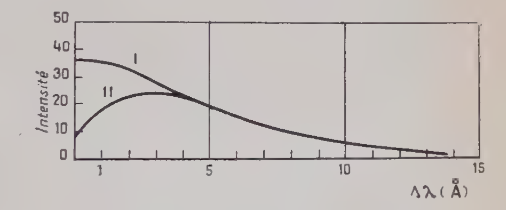



Fig. 11.
I) Profil expérimental $p \simeq 1$ atm (Edels et Craggs).
II) Profil théorique modifié par l'effet radial ($N_0 = 10^{16}/cm^3$).

pour les ailes ; près du centre, l'intensité théorique n'est pas nulle, mais reste très inférieure à l'intensité observée.

*Pressions élevées.* — La courbe (3) de la figure 9 montre que la concentration radiale des ions, déterminée par la fonction de Bessel, décroît très rapidement vers la paroi du tube à décharge. Ceci n'est pas tout à fait exact, surtout dans le cas de pressions élevées. L'étude expérimentale de Hoyaux [29] montre que $N_r$ n'est pas nul à la paroi. La répartition expérimentale diffère sensiblement de celle décrite plus haut ; elle décroît moins rapidement vers la paroi que la répartition théorique. Toutefois, même avec la répartition expérimentale préconisée par Hoyaux, on n'arrive pas à un meilleur résultat dans le cas de pressions élevées. On peut déterminer la répartition radiale des ions dans une décharge sous haute pression à partir de la distribution radiale de la température au sein de cette décharge. Elenbaas [13] l'avait déterminée dans le cas d'un arc à vapeur de mercure sous haute pression (30 atmosphères). On peut relier le rapport $\frac{T_r}{T_0}$ lu sur la courbe d'Elenbaas (courbe 4 de la figure 9) ($T_0$ = température maximum sur l'axe du tube ; $T_r$ = température à une distance $r$ de l'axe) au rapport $\frac{N_r}{N_0}$ par la formule empirique donnée par Hoyaux : $p\,v_r^{\gamma} =$ constante, où

$p_e = N_e kT$ et $v_e$ est le volume du gaz électronique, inversement proportionnel à $N_e$. Le coefficient $\gamma$ est égal à 1,2.

Suivant Elenbaas, on a :

$$(14) \qquad \frac{N_r}{N_0} = \left(\frac{T_r}{T_0}\right)^5 .$$

La courbe (2) de la figure 9, tracée à l'aide de la formule (14), montre que le gradient radial de la concentration ionique est important et ne fournit pas de meilleur résultat que les deux méthodes précédentes.

On peut aussi chercher à déterminer la répartition radiale des ions à l'aide de la formule de Saha. On sait que celle-ci relie le degré d'ionisation dans un gaz en équilibre thermique à sa température. La formule de Saha peut s'écrire sous la forme suivante :

$$(15) \qquad \frac{N_r}{N_0} = \left(\frac{T_r}{T_0}\right)^{1/4} e^{-\frac{V_i}{2kT_0}\left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right)}$$

où le potentiel d'ionisation $V_i = 13{,}54$ eV (hydrogène) $k$ est la constante de Boltzmann.

Admettant $T_0 = 5\,000°$ K, on a :

$$\frac{N_r}{N_0} = \left(\frac{T_r}{T_0}\right)^{1/4} e^{-15{,}6\left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right)}.$$

La courbe (1) de la figure 9 est tracée en utilisant les valeurs de $\frac{T_r}{T_0}$ d'Elenbaas. Elle montre que le gradient de la concentration ionique décroît exponentiellement, donc assez rapidement pour jouer un rôle dans notre cas.

Hypothèse de recombinaison radiative. — *Effet de la préionisation induite par un champ électrique.* — On sait depuis les travaux de Rausch v. Traubenberg et ses collaborateurs que, dans un champ perturbateur de $10^6$ V/cm, certaines composantes de la structure fine des raies de Balmer disparaissent brusquement. Le fait que ce champ perturbateur $F_c$ dit « champ critique » diminue lorsque le nombre quantique principal de la raie dans la série augmente, indique qu'il est lié à la préionisation de l'atome causé par le champ électrique.

La théorie de la préionisation a été esquissée par C. Lanczos [35]. Cet auteur a introduit dans l'équation fondamentale de Schrödinger un paramètre perturbateur $\varepsilon = f(F, n)$ où F est le champ appliqué et $n$ le nombre quantique principal. Ce terme perturbateur a pour effet d'élargir les niveaux qui finissent par disparaître.

Le calcul de l'intensité de certaines raies Balmer fait par Lanczos est en bon accord avec les observations de Rausch v. Traubenberg et ses collaborateurs. Pour la composante $\pi_{18}$ de $H_\gamma$, par exemple, l'expérience et le calcul donnent comme limite d'existence un champ appliqué ou intermoléculaire de $5 \cdot 10^5$ V/cm.

On peut aussi déterminer le champ critique pour divers niveaux

quantiques, par un autre raisonnement analogue à celui d'Inglis et Teller [30].

D'après la théorie quantique classique, la différence d'énergie $\Delta E$ entre deux niveaux non perturbés par un champ électrique extérieur est :

$$\Delta E = \frac{e^2}{a_0}\left(\frac{1}{2n^2} - \frac{1}{2(n+1)^2}\right) \# \frac{e^2}{na} \tag{16}$$

où $a = n^2 a_0$ ($a_0 = 0{,}53 \times 10^{-8}$ cm, est le rayon de la première orbite de Bohr).

*Considérons maintenant un champ extérieur perturbateur* (effet Stark ordinaire).

L'électron se trouve sur des orbites quantifiées perturbées par le champ F d'un ion. L'énergie de perturbation due à ce champ est proportionnelle à $3/2\ a.\ e.\ F$. On peut donc calculer à partir de cette valeur le champ perturbateur nécessaire pour effacer deux niveaux consécutifs, c'est-à-dire les élargir de $\Delta E/2$. On aura dans ce cas $3/2\ a.\ e.\ F_c = \Delta E/2$ d'où on tire la valeur du champ perturbateur $F_c$.

$$F_c = \frac{e}{3a_0^2 n^5} = \frac{e}{3n^2 a_0^2}\left[\frac{1}{2n^2} - \frac{1}{2(n+1)^2}\right]. \tag{17}$$

Cette expression montre que la valeur limite du niveau $n$ est fonction du champ extérieur perturbateur $F_c$. Dans le tableau suivant, j'ai porté les valeurs du champ propre H et du champ perturbateur $F_c$ pour quelques valeurs limites de $n$.

TABLEAU I

| $n$. . . . | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F_c$ (V/cm) . | $3{,}6.10^6$ | $1{,}2.10^6$ | $5{,}1.10^5$ | $1{,}5.10^5$ | $9{,}0.10^4$ | $6{,}0.10^4$ | $2{,}1.10^4$ | $1{,}8.10^4$ | $1{,}2.10^3$ |
| H (V/cm) . | $6{,}0.10^7$ | $1{,}8.10^7$ | $8{,}4.10^6$ | $3{,}9.10^6$ | $2{,}1.10^6$ | $1{,}3.10^6$ | $7{,}8.10^5$ | $5{,}1.10^5$ | $1{,}8.10^5$ |

Ce tableau montre un bon accord entre la valeur du champ critique ainsi déterminée pour $H_\gamma$ ($n = 5$) et celle calculée par Lanczos et observée par Rausch v. Traubenberg. Les observations et les calculs montrent que pratiquement une raie a une intensité constante pour les champs inférieurs à un champ critique $F_c$. Pour les valeurs supérieurs, l'intensité décroît et tend rapidement vers zéro. Pour tenir compte du phénomène de la préionisation, il semble donc suffisant, pour l'application que j'en fais ici, de réduire toutes les intensités à zéro pour les champs $F > F_c$. J'ai adopté les valeurs de $F_c$ du tableau I et j'ai tracé les contours de H en tenant compte du phénomène de préionisation.

La comparaison entre les profils théoriques des raies H tracés sans

avoir tenu compte du phénomène de préionisation et en présence de celui-ci permet de conclure que la distribution d'intensité relative subit une modification assez importante due à cet effet. Sous son influence, la raie se rétrécit et le maximum d'intensité se trouve déplacé vers le centre de la raie.

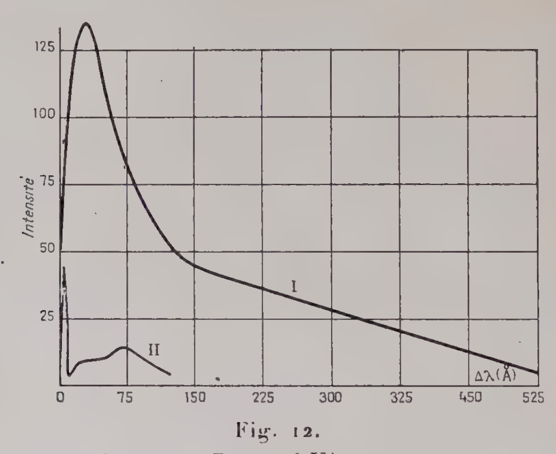



Fig. 12.

$H_\gamma$ { I) Profil théorique pour $F_n = 10^6$ V/cm.
II) Modification du profil théorique par suite de la préionisation.

Recombinaison radiative. — *Généralités.* — Jusqu'à maintenant, je n'ai pas tenu compte du mécanisme par lequel l'électron était porté au niveau excité. Je me propose maintenant d'étudier l'influence possible du processus d'émission sur le contour des raies H. Dans la recombinaison, l'électron est capturé par l'ion et l'atome neutre est formé à l'état normal ou excité. Lors de la capture de l'électron, on a une émission d'un rayonnement continu à la limite de la série spectrale. La répartition d'intensité dépend de la distribution des vitesses des électrons. De plus, la recombinaison pure implique le processus de « descente en cascade » avec émission de rayonnement. Cet effet contribue à renforcer l'intensité des raies à faible nombre quantique de l'état initial. Considérons, à titre d'exemple, les raies de Balmer qui correspondent aux transitions ($2^2P^0 - n^2D$). La descente en cascade à partir des niveaux supérieurs de la série de Paschen donnera lieu à l'émission de $H_\alpha$ ; de même, la descente en cascade à partir des niveaux des séries de Pfund et Bracket entraînera l'émission, respectivement, des raies $H_\beta$ et $H_\gamma$.

Calcul du coefficient de recombinaison radiative. — Le nombre de recombinaisons sur un niveau $n$, par centimètre cube et par seconde, est égal au taux d'atomes qui disparaissent. On a la relation :

$$-\frac{dN_n}{dt} = \alpha_n N_+ N_e = \frac{I}{h\nu}. \qquad (18)$$

$\alpha_n$ étant le coefficient de recombinaison pour le niveau $n$ :

$$\alpha_n = v_e Q_n(E)$$

où $v_e$ est la vitesse électronique et $Q_n(E)$, la section de capture au niveau $n$ pour l'énergie électronique E. Dans le calcul de $\alpha_n$, il faut considérer la contribution de la capture directe, $\alpha_n^d(E)$ et celle de recombinaison par cascade, $\alpha_{p\to f}$.

(19) $$\alpha_{p\to f} = \frac{A_{pf}}{\sum_{p=1}^{f=p-1} A_{pf}} \left\{ \alpha_p^d + \sum_{f=p+1}^{f=\infty} \alpha_{pf} \right\}$$

Les valeurs des probabilités de transition $A_{pf}$ pour l'hydrogène ont été données par Menzel et Pekeris [44]. Stobbe [61] a calculé les valeurs de $Q_n^d(E)$ par capture directe pour un grand nombre de valeurs de l'énergie électronique E et pour $n = 1, 2, 3$. Bates [1] a donné les valeurs de $Q_n^d$ pour $E = 0{,}28$, $0{,}13$, $0{,}069$ et $0{,}039$ eV et pour $1 \leqslant n \leqslant 20$. Les valeurs communes de $Q_n^d(E)$ calculées par ces auteurs sont en bon accord. Pour les faibles valeurs de E, on peut utiliser les expressions approchées données par Stobbe, dont j'ai modifié les constantes pour tenir compte des données plus récentes de Bates. On a alors des relations suivantes pour $Q_n^d(E)$.

$$Q_1^d(E) = 0{,}0213 \frac{2^7 h\pi e^2}{3c^3 m^3} \frac{1}{x_1^2} = 1{,}60 \cdot 10^{-22} \frac{1}{x_1^2}$$

(20) $$\left\{ \begin{aligned} Q_2^d(E) &= 8{,}81 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_3^d(E) &= 5{,}88 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_4^d(E) &= 4{,}26 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_5^d(E) &= 3{,}26 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_6^d(E) &= 2{,}57 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_7^d(E) &= 2{,}07 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_8^d(E) &= 1{,}79 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_9^d(E) &= 1{,}60 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \\ Q_{10}^d(E) &= 1{,}34 \cdot 10^{-23} \frac{1}{x_1^2} \end{aligned} \right.$$

Dans ces formules : $x_1 = \sqrt{\frac{E}{E_1}} = 0{,}271\sqrt{v_e}$ ($E_1$ est l'énergie du niveau fondamental).

Calcul de l'intensité des raies de Balmer. — On sait que l'intensité $I(\lambda)d\lambda$ d'une radiation de longueur d'onde comprise entre $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$, émise par recombinaison radiative est :

$$I(\lambda)d\lambda = \text{Constante } v_e Q_n(E) . N_+ . N_e . f(v)dv \tag{21}$$

où $f(v)dv$ est la fonction de distribution des vitesses de Maxwell :

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 . e^{-\frac{mv^2}{2kT}} .$$

Dans le cas d'une raie de Balmer, élargie par un champ intermoléculaire il faut tenir compte de la préionisation dans le calcul du profil théorique. En effet, dans l'hypothèse d'une recombinaison radiative, on admet que la section $Q_n$ dépend essentiellement de l'énergie cinétique E de l'électron. Ceci est vrai pour de faibles champs perturbateurs. Cette approximation n'est plus valable pour des champs perturbateurs intenses. Dans ce cas, l'énergie cinétique E doit être remplacée par $E = E + E'$, $E' = E_{i,0} - E_{i,F}$. $E_{i,0}$ et $E_{i,F}$ étant les énergies d'ionisation pour des champs perturbateurs zéro et F. Pour les faibles valeurs de E, $Q_n(E)$ varie comme $1/E$. Les calculs numériques montrent que la variation de $Q_n(E)$ avec E entraîne effectivement une modification du profil des raies.

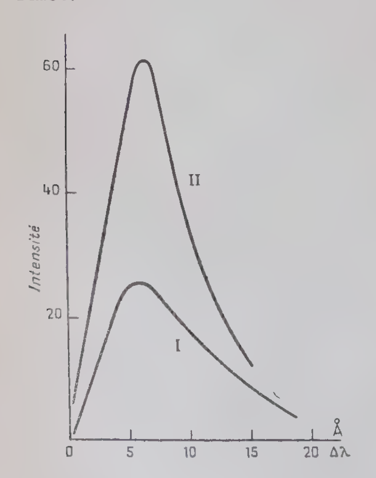



Fig. 13.

Hβ
I) Profil statistique de Holtsmark ($F_n = 8.10^4$ V/cm).
II) Profil théorique obtenu en tenant compte de l'influence de la préionisation et de la recombinaison radiative.

L'intensité d'une raie Balmer s'écrira alors :

$$(22) \qquad I(\lambda)d\lambda = \text{Constante}.N_+N_eQ_n(E+E')vf(v)dv\sum_k I_kP(\beta)d\beta.$$

La courbe I de la figure 13 représente le profil théorique Holtsmark de la raie $H_\beta(F_n = 8.10^4$ V/cm). La courbe II de la même figure montre le contour obtenu en appliquant la formule 22.

J'ai encore cherché la modification que subit le contour Holtsmark lorsqu'on admet l'influence simultanée de la recombinaison radiative, de la préionisation et de la répartition radiale des particules chargées dans l'étincelle.

L'intensité de la raie dans l'intervalle spectral compris entre $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$ est alors :

$$(23) \left\{ \begin{aligned} I(\lambda)d\lambda = \text{Constante} \int_{\frac{r}{R}=0}^{\frac{r}{R}=1} \Big[\Big(\sum_k I_k.P(\beta_r)d\beta_r\Big).v_r.Q_{n,r}(E+E'). \\ .N_{+,r}.N_{e,r}.f(v_r)dv_r\Big]dr. \end{aligned} \right.$$

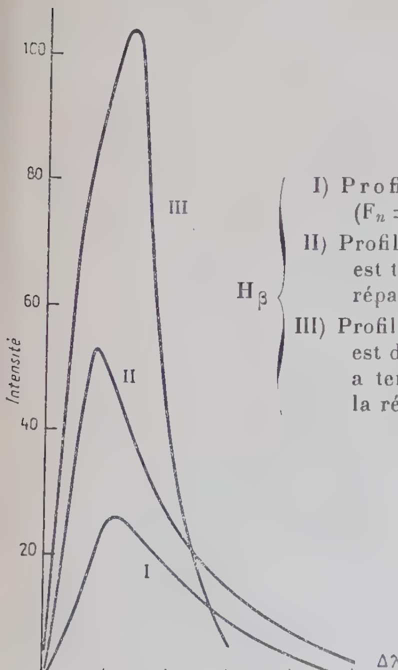



Fig. 14.

$H_\beta$

I) Profil statistique de Holtsmark ($F_n = 8.10^4$ V/cm).

II) Profil obtenu en admettant que l'émission est thermique et en tenant compte de la répartition radiale de la température.

III) Profil obtenu en admettant que l'émission est due à la recombinaison radiative ; on a tenu compte de la préionisation et de la répartition radiale de la température.

A titre d'exemple, j'ai examiné le profil théorique de la raie $H_\beta$ émise sous pression atmosphérique. La température varie de 12 000° K pour $\frac{r}{R} = 0$ à 2 400° K pour $\frac{r}{R} = 1$ ; la concentration des ions de

$10^{17}$ $\left(\frac{r}{R}=0\right)$ à $3.10^{15}$ $\left(\frac{r}{R}=1\right)$ et le champ intermoléculaire de $8.10^4$ à $1,4.10^3$ V/cm.

La courbe I de la figure 14 montre le profil statistique de Holtsmark pour $F_n=8.10^4$ V/cm. La courbe III illustre la modification subie par le profil statistique lorsqu'on admet une émission thermique et une répartition radiale de la température dans le plasma. La courbe II de la même figure représente le profil de raie obtenu par la formule 23.

Elargissement par effet Doppler. — Jusqu'à présent, j'ai négligé l'influence de l'effet Doppler. Je me propose d'étudier, dans ce qui va suivre, la modification subie par le profil théorique des raies H sous l'influence des effets Stark et Doppler combinés. Dans ce but, j'ai calculé le profil Doppler d'une raie H pour diverses températures et diverses distances $\Delta\lambda$ du centre de la raie à l'aide de la formule bien connue :

$$I(\lambda)d\lambda = \frac{\text{Constante}}{\Delta\lambda_D} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_D}\right)^2} d\lambda \tag{24}$$

où $\Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{M}}$ est la largeur Doppler (M étant la masse de l'atome considéré).

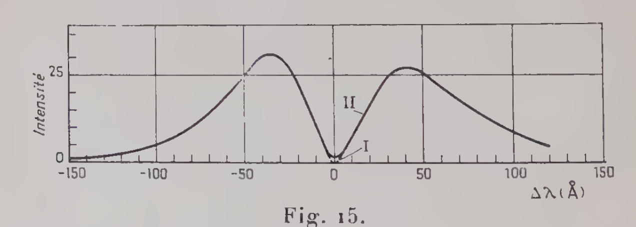



Fig. 15.

$H_\beta$ $F_n = 5.10^5$ V/cm.
I) Profil théorique, élargissement par effet Stark seul.
II) » » élargissement par effet Stark et Doppler.

Chaque point sur le contour Stark était ensuite élargi par l'effet Doppler. A titre d'exemple, j'ai utilisé le profil théorique de $H_\beta$ correspondant à un champ intermoléculaire moyen $F_n = 5.10^5$ V/cm. Je me suis limité à une région voisine du centre de la raie et j'ai pris sur la courbe Stark des points distants de 0,01 Å. J'ai en outre tenu compte de la répartition radiale de la température. Par sommation, on obtient un profil théorique final.

Le résultat est illustré par la figure 15. La courbe I représente le contour de $H_\beta$, obtenu en tenant compte uniquement de l'élargissement par effet Stark ; la courbe II montre le contour obtenu en asso-

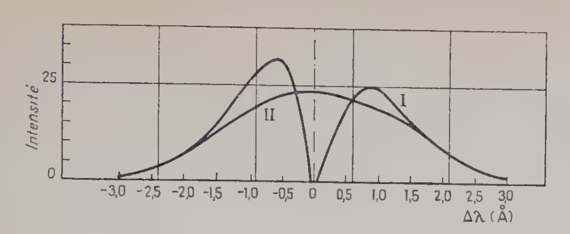



Fig. 16. — $H_\beta$. $F_n = 10^4$ V/cm. Largeur de l'image de la fente sur la plaque : 1,8 Å.

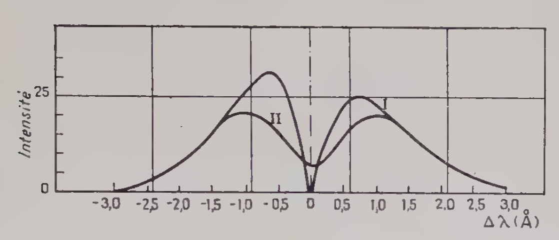



Fig. 17. — $H_\beta$. $F_n = 10^4$ V/cm. Largeur de l'image de la fente sur la plaque ; 1,2 Å.

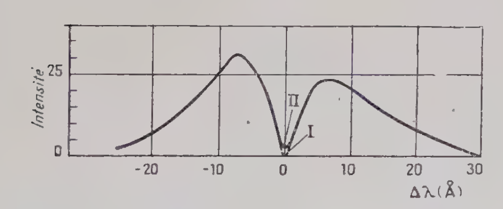



Fig. 18. — $H_\beta$. $F_n = 10^5$ V/cm. Largeur de l'image de la fente sur la plaque : 1,8 Å.

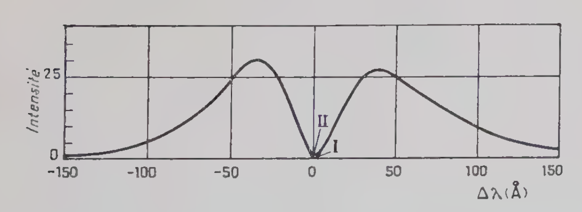



Fig. 19. — $H_\beta$. $F_n = 5.10^5$ V/cm. Largeur de l'image de la fente sur la plaque : 1,8 Å.

ciant les effets Stark et Doppler. On voit ainsi que l'intensité au centre de la raie H est légèrement rehaussée.

Influence de la largeur de la fente du spectrographe. — La largeur de la fente du spectrographe est susceptible de modifier le profil de la raie.

Les figures 16, 17, 18, 19 illustrent cette modification pour la raie $H_\beta$. Les courbes I des figures 16 et 17 donnent le contour théorique correspondant à $F_n = 10^4$ V/cm, dans le cas d'une fente infiniment étroite ; les courbes II des mêmes figures donnent le contour final de $H_\beta$ obtenu avec les largeurs que j'ai utilisées. Elles montrent que l'intensité au centre se trouve augmentée dans le cas de champs interioniques faibles ($F_n \leqslant 10^4$ V/cm) ou pour des pressions peu élevées ($p < 1$ atm). Cette augmentation est de 25 et de 70 p. 100 respectivement pour les largeurs de 1,2 et 1,8 Å sur la plaque photographique. Les figures 18 et 19 montrent que l'influence de la largeur de la fente du spectrographe sur le contour théorique Stark de la raie $H_\beta$ est faible dans le cas de champs interioniques plus élevés (à partir de $F_n = 10^5$ V/cm, $p \geqslant 1$ atm). L'intensité au centre de la raie se trouve rehaussée de quelques pour cent seulement.

Conclusion. — L'élargissement dissymétrique des raies de Balmer émises dans une décharge sous pression élevée se laisse aisément

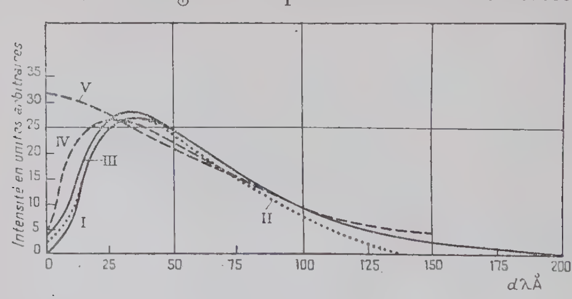



Fig. 20.

$H_\beta$
I) Profil théorique Stark $F_n = 5 . 10^5$ V/cm.
II) Effet de la préionisation et de la recombinaison radiative.
III) Effet du gradient radial de la concentration ionique.
IV) Somme des effets II et III.
V) Profil expérimental $p = 5$ kg/cm².

interpréter par l'effet Stark d'ordre supérieur. Le profil théorique obtenu en admettant une répartition statistique des charges dans le plasma gazeux est en bon accord avec le contour expérimental loin du centre de la raie. Au centre, le contour théorique possède un défaut d'intensité provenant de la forme de la courbe de probabilité du champ

interionique. Toutefois, on arrive à atténuer ce désaccord si l'on fait intervenir la répartition radiale de la concentration ionique dans le tube à décharge et la recombinaisnn radiative. Les courbes de la figure 20 illustrent les modifications que subit le profil de la raie $H_\beta$ dans le cas d'un champ interionique moyen $F_n = 5.10^5$ V/cm lorsque l'on tient compte de ces facteurs.

Le calcul numérique montre que, dans ces conditions, l'intensité théorique se trouve rehaussée de 20, 23, 26, 45 et de 80 pour cent pour des distances 0,0 Å, 0,5 Å, 1 Å, 5 Å et 10 Å du centre de la raie. La courbe IV montre le profil final de $H_\beta$ ainsi obtenu comparé au contour expérimental observé sous une pression de 5 atmosphères (courbe V).

**Effet de l'élargissement simultané par collisions électroniques et ioniques.** — Dans ce qui précède, j'ai admis que seuls les ions contribuaient à l'élargissement intermoléculaire et que l'effet des électrons était négligeable. En appliquant la théorie statistique de Holtsmark-Gans, j'ai admis implicitement que les particules chargées étaient immobiles. En réalité, aux températures élevées, les électrons ont des vitesses appréciables. Dans ce cas, on doit utiliser la théorie de l'élargissement des raies sous la forme proposée par Lorentz [41], Weisskopf [68] et Lindholm [38].

D'après Lindholm, la distribution d'intensité d'une raie élargie s'écrit :

(25) $$I(\nu) = \frac{\text{constante}}{(\nu - \nu_0 + \beta/2\pi)^2 + \left(\frac{\mu + \alpha}{\pi}\right)^2}$$

Dans cette expression $\frac{\mu + \alpha}{\pi}$ représente la mi-largeur et $\beta/2\pi$ le déplacement asymétrique de la raie.

Dans le cas d'un effet Stark linéaire, Unsöld [63] a donné l'expression suivante pour la mi-largeur :

(26) $$\gamma_{n\,\mathrm{sec}^{-1}} = \frac{8\pi^5 C^2 N_e}{v_e} \left\{ 0.923 - ln\varphi + \frac{\varphi^2}{2} + \ldots \right\}$$

Dans cette formule, C est la constante du déplacement Stark relative à la raie. $\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi\Delta\nu dt$ est le changement de phase de la vibration de l'atome par suite de la collision électronique.

On peut se demander si l'hypothèse admise jusqu'ici de l'action d'une seule particule à la fois est correcte dans le cas d'une décharge sous pression et température élevées. On se rend compte qu'à haute température la vitesse des électrons pourrait être suffisamment grande pour que l'atome excité subisse l'action simultanée d'un ion et d'un électron.

L'altération du contour statistique par des chocs électroniques est semblable à celle causée par l'effet Doppler. Chaque élément d'intensité $I(\lambda)d\lambda$ se trouve élargi suivant la théorie de Lorentz-Weisskopf-Lindholm. Griem [21] a utilisé un calcul semblable et a obtenu un accord avec l'expérience pour $N_e = 5 . 10^{16}/cm^3$.

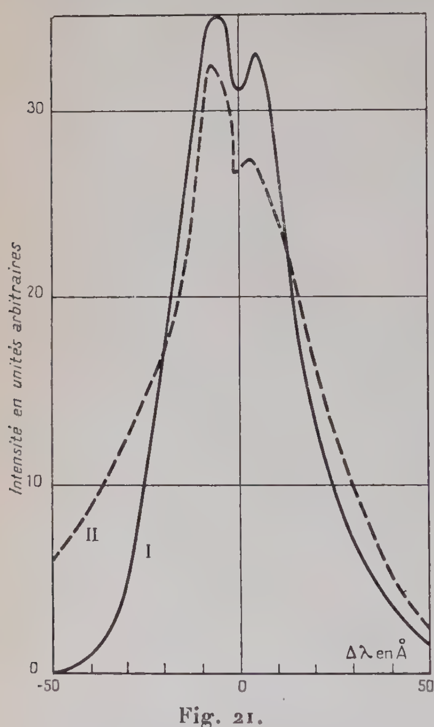



Fig. 21.

$H_\beta$ { I) Profil théorique $F_n = 10^5$ V/cm. II) Profil expérimental $p = 1$ atm.

J'ai utilisé un calcul un peu différent pour la raie $H_\beta$. Pour chaque composante, j'ai calculé le contour Lorentz-Weisskopf-Lindholm, pour les électrons. Toute la raie était alors déplacée de $\Delta\lambda =$ Constante . $\beta F_n$ et son intensité multipliée par $P(\beta)$. Tous ces contours étaient ensuite superposés pour former une raie finale.

*En conclusion.* — La figure 21 montre que, dans la région centrale de la raie, l'élargissement par choc électronique est prépondérant. On doit donc en tenir compte pour pouvoir comparer avec succès les contours théoriques aux profils expérimentaux.

## CHAPITRE III

### Etude expérimentale et théorique de l'émission des raies rouges aurorales ($^3P-^1D_2$) de l'atome neutre de l'oxygène et des bandes du système de Schumann-Runge ($B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$) de la molécule neutre de l'oxygène.

**Travaux expérimentaux antérieurs.** — *a*) De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des raies interdites de l'atome neutre de l'oxygène dans la lumière du ciel nocturne et des aurores boréales [3].

Divers essais ont également été effectués en vue de la reproduction au laboratoire de ces raies interdites. Mc Lennan et ses collaborateurs [43] ont identifié la raie verte OI($^1D_2$-$^1S_0$) 5 577 Å. La raie rouge OI($^3P_2$-$^1D_2$) 6 300 Å a été reproduite au laboratoire pour la première fois par Paschen [53] et Hopfield [28]. D'après Paschen, la longueur d'onde de cette raie est 6 300 03 Å, tandis que Hopfield lui donne comme longueur d'onde 6 300,23 Å. La deuxième raie rouge ($^3P_1$-$^1D_2$) est beaucoup moins intense et sa longeur d'onde est incertaine.

Les expérimentateurs [23] [31] [34] [45] [56] ont travaillé généralement sous basse pression (de quelques centièmes à quelques millimètres de mercure). L'intensité de la raie verte est souvent augmentée en présence d'impuretés telles que l'azote.

*b*) Le système de bandes de Schumann-Runge résulte de la transition permise du niveau $B^3\Sigma_u^-$ au niveau fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule neutre d'oxygène. Il a été *observé* pour la première fois par Schumann dans l'ultra-violet. En 1921, Runge a étudié dans la région de 4 200-3 100 Å plusieurs bandes d'émission qu'il a identifiées à la transition ci-dessus. Ces bandes ont été également observées dans le spectre du ciel nocturne. Plusieurs chercheurs ont essayé par la suite d'obtenir les bandes de Schumann-Runge en absorption et en émission. Lochte-Holtgreven et Dieke [39] ont étudié la structure de rotation dans la région spectrale de 4 200-3 100 Å. Curry et Herzberg [8] ont obtenu certaines bandes de ce système en absorption dans l'ultra-violet. Ils ont donné également une analyse détaillée de leur structure de rotation. Wulf et Melvin [69] les ont photographiées en émission entre 4 000 Å et 2 500 Å dans un arc de haute tension et de faible intensité. Millon et Herman [45] ont observé certaines bandes de ce système dans une décharge haute tension dans l'oxygène pur. Feast [15] les a étendues jusqu'à 5 000 Å dans l'oxygène sous pression atmosphérique.

*Dans mes expériences* j'ai réussi à reproduire les raies rouges de l'oxygène et les bandes de Schumann-Runge avec une grande intensité relative. J'ai utilisé un dispositif assez simple. Le tube à décharge est constitué par un ballon en pyrex d'un litre environ, muni de deux tubulures latérales par lesquelles on fait arriver l'oxygène à la pression normale. Deux électrodes pointues en cuivre traversent les deux tubulures. Une troisième électrode peut servir à l'amorçage. La décharge est excitée à l'aide d'un oscillateur de 25 mégacycles. On peut également amorcer la décharge en rapprochant les électrodes. On les écarte ensuite jusqu'à une distance de plusieurs centimètres.

*Description des spectres* (fig. B, planche II). — Sur mes clichés, j'ai observé un grand développement du système des bandes de Schumann-Runge qui s'étend de 2 100 Å (limite de la transparence de l'optique de

quartz) jusqu'au delà de 6 300 Å. Les bandes que j'ai identifiées figurent dans le tableau II ; elles correspondent probablement aux têtes de bandes du système ($B^3\Sigma$-$X^3\Sigma$). En même temps que des bandes dont la structure de rotation est très développée, on observe, en émission les raies OI 6 300 Å et 6 364 Å. Leur intensité est grande par rapport à celle de OI 5 777 Å. Le spectre montre aussi la présence de raies permises : 6 158, 6 157, 6 156 Å ($3^3P$-$4^5D^0$) et 6456, 6 454 Å ($3^5P$-$5^5S^0$).

TABLEAU II

*Nouvelles bandes d'émission du système de Schumann-Runge de $O_2$ entre 5 000 et 6 300 Å.*

| $v'v''$ | $v'v''$ | $v'v''$ | $v'v''$ |
|---|---|---|---|
| 0,22<br>1,25<br>2,25<br>4,25<br>5,25<br>6,26<br>7,26<br>8,30 | 0,23<br>1,26<br><br>4,26<br>5,28<br><br>7,28<br>9,30 | 0,24<br>1,27<br>3,28<br>4,27<br>5,30<br><br>7,29<br>10,30 | 0,26<br><br><br>4,28 |

**Discussion. Mécanisme de l'émission des raies aurorales.** — Les raies OI ($^1D_2$-$^1S_0$) 5 577 Å ; ($^3P_2$-$^1D_2$) 6 300 Å et ($^3P_1$-$^1D_2$) 6 364 Å résultent respectivement du passage de l'état $^1S$ à l'état métastable $^1D$ et de l'état $^1D$ vers le niveau fondamental $^3P$ de l'atome neutre de l'oxygène. Ces transitions sont interdites. Toutes sont interdites par la règle de sélection de Laporte (pair-impair) ; de plus la transition ($^1D_2$-$^1S_0$) ne satisfait pas la règle de sélection suivant laquelle $\Delta J = 0, \pm 1$. Les probabilités de transition absolues sont d'après Garstrang [18] 1,8 sec$^{-1}$ ; 6,9 . $10^{-3}$ sec$^{-1}$ et 2,2 . $10^{-3}$ sec$^{-1}$ pour 5 577 Å, 6 300 Å et 6 364 Å respectivement.

Plusieurs auteurs ont discuté le mécanisme de l'émission de ces radiations et ont cherché à élucider les processus d'excitation si différents dans le ciel nocturne, dans les aurores de basse altitude et dans les aurores de haute altitude.

Ainsi, la variation de l'intensité de la raie 6 300 Å au crépuscule est due, d'après Cabannes et Garrigue [4], à l'excitation par résonance. C'est cet effet qui serait responsable de l'affaiblissement de l'intensité en fonction de l'altitude après le crépuscule. Ces auteurs ont envisagé les processus suivants :

1) Décomposition photochimique de la molécule d'ozone, suivant le schéma :

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O(^1D).$$

2) Dissociation de la molécule d'oxygène suivant le processus :

$$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D).$$

**Étude quantitative de l'excitation et de l'émission des bandes de Schumann-Runge et des raies rouges interdites dans le tube à décharge.** — Pour faire cette étude, on doit connaître :

1) la probabilité d'excitation de $O_2$ du niveau $X^3\Sigma$ au niveau $B^3\Sigma$ ;
2) la probabilité de dissociation de $O_2$ en atomes $O(^1D)$ et $O(^3P)$.
3) la probabilité de transition spontanée des bandes du système $B^3\Sigma - X^3\Sigma$.

***Calcul des probabilités relatives de transition des bandes de Schumann-Runge de*** $O_2$. — On sait que la probabilité de transition entre deux états caractérisés par les fonctions d'onde $\psi'$ et $\psi''$ est proportionnelle au carré de l'élément de matrice R du moment électrique correspondant. Dans le cas d'une molécule, telle que $O_2$, l'élément de matrice est :

(27) $$R_{v'v''} = \overline{R_e} \int_0^\infty \psi_{v'}(r)\psi_{v''}(r)dr.$$

$\overline{R_e}$ est proportionnel à la probabilité de transition électronique et pratiquement indépendant de la distance internucléaire $r$ , pour les petites valeurs de $v'$ et $v''$.

L'intensité $I_{v'v''}$ d'une bande en émission s'écrit :

(28) $$I_{v'v''} = \frac{64}{3}\pi^4 . c \; N_{v'} . \nu^4 . \overline{R_e^2}\left[\int_0^\infty \psi_{v'}\psi_{v''}dr\right]^2$$

et en absorption :

(29) $$I_{v''v'} = \frac{8\pi^3}{3hc} I_0 . \Delta x . N_{v''} . \nu . \overline{R_e^2}\left[\int_0^\infty \psi_{v'}\psi_{v''}dr\right]^2 .$$

Dans ces expressions $N_{v'}$ et $N_{v''}$ sont le nombre de molécules ayant les nombres quantiques de vibration $v'$ et $v''$ ; $I_0$ est l'intensité de la radiation incidente, $\Delta x$ est l'épaisseur de la couche absorbante et $\nu$ est le nombre d'onde de l'origine de la bande.

***Calcul des fonctions propres*** $\psi_v$. — 1) *Dans le cas de l'oscillateur harmonique* les fonctions d'onde sont aisément calculables. On a l'expression connue :

(30) $$\psi_v = d^{-1/2}\left(\frac{2^v v!}{\sqrt{\pi}}\right)^{-1/2} \exp. \left\{ -\frac{1}{2}\left(\frac{x}{d}\right)^2 \right\} H_v\left(\frac{x}{d}\right).$$

Dans cette relation $x = r - r_e$ ; $d^2 = \frac{h}{4\pi^2 c \mu \omega_e}$ et $H_v(x/d)$ est le polynôme d'Hermite d'ordre $v$. Gaydon et Pearse [19] ont donné un tableau de ces fonctions pour les premiers niveaux $v$ et pour diverses valeurs de $(x/d)$. Pillow [54] a prolongé ce tableau jusqu'à $v = 16$. Je l'ai étendu jusqu'à $v = 30$.

*Dans le cas de l'oscillateur anharmonique*, les fonctions propres et les probabilités de transition ne sont plus immédiatement calculables.

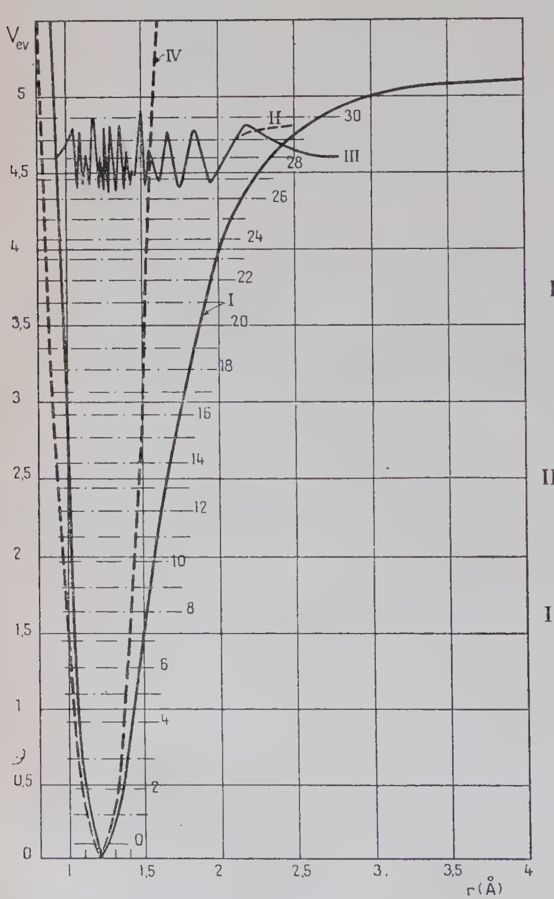



Fig. 22.

I) Courbe d'énergie potentielle de $O_2$ ($X^3\Sigma$) (d'après Morse.)

II) Fonction d'onde $\psi$ correspondant au niveau $v'' = 28$, distordue suivant la méthode Pearse-Gaydon-Pillow.

III) Même fonction d'onde, distordue d'après la méthode corrigée de Pillow.

IV) Courbe d'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique correspondant à $O_2$ ($X^3\Sigma$).

Elles peuvent se déduire de celles de l'oscillateur harmonique par un changement convenable des valeurs de $r$. Ce calcul de « distorsion » de la fonction d'onde est dû à Gaydon et Pearse. Pillow en a proposé une variante. Dans la méthode de Pillow, l'origine de la courbe de la fonction d'onde est déplacée d'une quantité proportionnelle à $(v + 1)$.

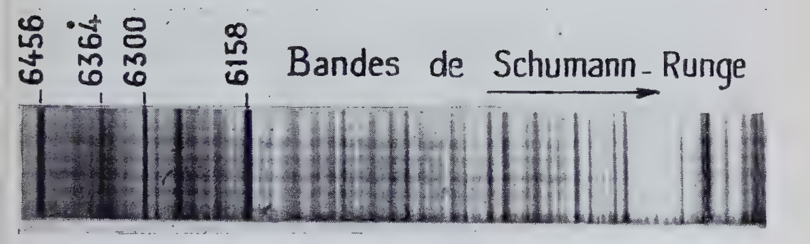



Fig. B. — Emission des raies aurorales interdites ($^3P$ — $^1D_2$) OI et des bandes de Schumann-Runge ($B^3\Sigma_u^-$ — $X^3\Sigma_g^-$) de $O_2$.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

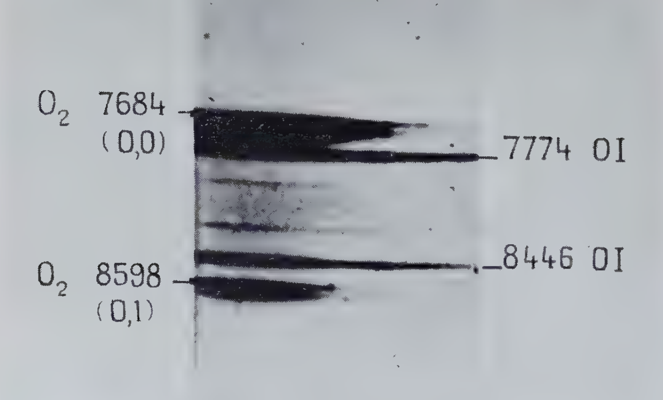



Fig. C. — Spectre d'émission des bandes (o,o), (o,1) ($A^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$) de $O_2$ dans l'oxygène pur.

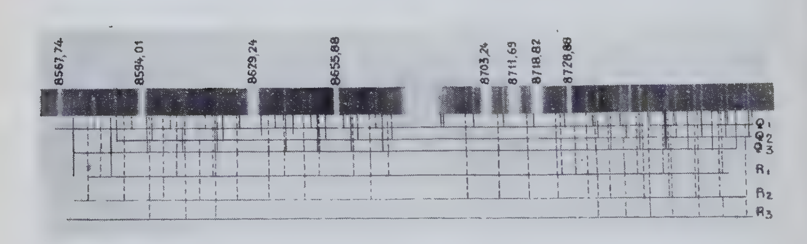



Fig. D. — Structure de rotation de la bande (1,0) de $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u)$.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

A titre d'exemple, j'ai tracé (fig. 22) la courbe des $\psi$ pour $v'' = 28$ de $O_2(X^3\Sigma)$.

J'ai aussi calculé, à l'aide de cette méthode qui semble donner de meilleurs résultats pour les grandes valeurs de $v$, les probabilités relatives de transition spontanée pour les bandes de Schumann-Runge entre 2 000 et 6 600 Å.

*Calcul des probabilités de transition absolues.* — D'après l'équation [27] la quantité $\left[\int_0^\infty \psi_{v'}\psi_{v''}dr\right]^2$ donne la probabilité de transition au facteur $\overline{R_e^2}$ près qu'il faut déterminer. Pour cela j'ai comparé les coefficients d'absorption $\int k_\lambda d\lambda$ connus dans l'ultra-violet aux probabilités de transition relatives calculées. En effet, on sait :

$$(31) \qquad \int k_\lambda d\lambda = \frac{g_{v''}}{g_{v'}} \frac{\lambda^4}{8\pi c} P_{v'v''}$$

où $g_{v'}$ et $g_{v''}$ sont les poids statistiques des niveaux $v'$ et $v''$. Les coefficients d'absorption utilisés sont empruntés à Mme Vassy [65]. A l'aide des équations (27) et (31) on détermine le facteur $\overline{R_e^2}$ qui est sensiblement égal à $2{,}5 \times 10^7$.

Le tableau III donne les probabilités de transition absolues P. abs., les longueurs d'onde $\lambda$ et les coefficients d'absorption **k** des bandes de Schumann-Runge.

**Étude photochimique des bandes de Schumann-Runge de $O_2$.** — Les diverses réactions qui peuvent avoir lieu dans notre plasma gazeux se réduisent essentiellement aux suivantes :

***Excitation et dissociation de*** $O_2$. — Le processus d'excitation de la molécule d'oxygène s'effectue dans la décharge par choc électronique :

$$a) \qquad O_2(X^3\Sigma_g^-) + E_e \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-).$$

Le retour au niveau fondamental est accompagné de l'émission du système de bandes de Schumann-Runge :

$$b) \qquad O_2(B^3\Sigma_u^-) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g) + h\nu.$$

La dissociation s'opère également par choc électronique lorsque le niveau $B^3\Sigma_u^-$ a une énergie potentielle supérieure à l'énergie de dissociation. Ce processus :

$$c) \qquad \begin{cases} O_2(X^3\Sigma_g^-) + E_e \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) \\ O_2(B^3\Sigma_u^-) \rightarrow O(^3P) + O(^1D) \end{cases}$$

a souvent été discuté par les spécialistes de la haute atmosphère. Dans

TABLEAU III

| v' / v'' | 0 P. abs. $sec^{-1}$ | 0 λ (mμ) | 0 k ($cm^2$) | 1 P. abs. $sec^{-1}$ | 1 λ (mμ) | 1 k ($cm^2$) | 2 P. abs. $sec^{-1}$ | 2 λ (mμ) | 2 k ($cm^2$) | 3 P. abs. $sec^{-1}$ | 3 λ (mμ) | 3 k ($cm^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0. . . . | 42 | 202 | $1,5 \cdot 10^{-22}$ | 0,35 | 200 | $1,3 \cdot 10^{-24}$ | 4,0 | 197 | $1,3 \cdot 10^{-23}$ | 100 | 195 | $3,4 \cdot 10^{-22}$ |
| 1. . . . | $1,5 \cdot 10^{2}$ | 211 | 6,6 | 6,5 | 208 | $2,7 \cdot 10^{-23}$ | $8,0 \cdot 10$ | 205 | $3,2 \cdot 10^{-22}$ | $1 \cdot 10^{3}$ | 203 | $3,8 \cdot 10^{-21}$ |
| 2. . . . | 3,5 | 218 | $1,8 \cdot 10^{-21}$ | $4,5 \cdot 10$ | 215 | $2,1 \cdot 10^{-22}$ | $3,1 \cdot 10^{2}$ | 212 | $1,36 \cdot 10^{-21}$ | 2,5 | 209 | $1,0 \cdot 10^{-20}$ |
| 3. . . . | $1,4 \cdot 10^{3}$ | 225 | 8,1 | $7,2 \cdot 10^{2}$ | 222 | $3,9 \cdot 10^{-21}$ | $5,5 \cdot 10^{3}$ | 219 | $2,7 \cdot 10^{-21}$ | $2,8 \cdot 10^{4}$ | 216 | $1,4 \cdot 10^{-19}$ |
| 4. . . . | 3,1 | 233 | $2,0 \cdot 10^{-20}$ | $2,5 \cdot 10^{3}$ | 230 | $1,5 \cdot 10^{-20}$ | $1,0 \cdot 10^{4}$ | 226 | 5,8 | 7 | 223 | 3,9 |
| 5. . . . | $1,2 \cdot 10^{4}$ | 241 | 9 | $2,7 \cdot 10^{4}$ | 237 | $1,9 \cdot 10^{-19}$ | $1,3 \cdot 10^{5}$ | 234 | $8 \cdot 10^{-19}$ | $2,7 \cdot 10^{5}$ | 232 | $1,8 \cdot 10^{-18}$ |
| 6. . . . | 1,9 | 250 | $1,5 \cdot 10^{-19}$ | 8 | 246 | 6,6 | 2,0 | 240 | $1,48 \cdot 10^{-18}$ | 4,0 | 236 | 2,8 |
| 7. . . . | 6,5 | 256 | 6,6 | $4,5 \cdot 10^{5}$ | 255 | $4,2 \cdot 10^{-18}$ | 3,5 | 247 | 6,4 | $1,2 \cdot 10^{6}$ | 246 | $1,0 \cdot 10^{-17}$ |
| 8. . . . | $1,0 \cdot 10^{5}$ | 270 | $1,2 \cdot 10^{-18}$ | 4,0 | 265 | 4,4 | 9 | 258 | 8,7 | $8 \cdot 10^{5}$ | 256 | 0,8 |
| 9. . . . | 3,5 | 278 | 4,6 | $2,0 \cdot 10^{6}$ | 273 | $2,5 \cdot 10^{-17}$ | $2,0 \cdot 10^{6}$ | 268 | $1,2 \cdot 10^{-17}$ | $1,7 \cdot 10^{6}$ | 268 | 1,9 |
| 10. . . . | 4,0 | 288 | 6,0 | 1,2 | 283 | 1,7 | 1,0 | 280 | 1,4 | $5,5 \cdot 10^{5}$ | 275 | $6,9 \cdot 10^{-18}$ |
| 11. . . . | $3,1 \cdot 10^{6}$ | 300 | $5,5 \cdot 10^{-17}$ | 2,2 | 295 | 3,7 | 1,4 | 291 | 2,3 | 1,1 | 285 | 1,6 |
| 12. . . . | 1,2 | 311 | 2,5 | 1,6 | 306 | 3,1 | $3,0 \cdot 10^{5}$ | 302 | $5,6 \cdot 10^{-18}$ | $5,0 \cdot 10^{4}$ | 296 | $8,5 \cdot 10^{-19}$ |
| 13. . . . | 3,5 | 326 | 9 | 1,5 | 321 | 3,5 | $8,0 \cdot 10^{4}$ | 314 | 1,7 | $8,5 \cdot 10^{5}$ | 308 | $1,7 \cdot 10^{-17}$ |
| 14. . . . | 2,5 | 349 | 8,3 | $5,0 \cdot 10^{5}$ | 335 | 1,4 | $1,7 \cdot 10^{5}$ | 328 | 4,2 | 8,0 | 321 | 1,9 |
| 15. . . . | 3,3 | 352 | $1,1 \cdot 10^{-16}$ | 1,5 | 350 | $5,0 \cdot 10^{-18}$ | $1,1 \cdot 10^{6}$ | 342 | $3,4 \cdot 10^{-17}$ | $1,1 \cdot 10^{6}$ | 334 | 3,0 |
| 16. . . . | 3,0 | 369 | 1,2 | $5,0 \cdot 10^{4}$ | 360 | 1,8 | 1,0 | 357 | 3,6 | $1,6 \cdot 10^{5}$ | 349 | $5,2 \cdot 10^{-18}$ |
| 17. . . . | 2,7 | 386 | 1,4 | $7,6 \cdot 10^{5}$ | 377 | $3,4 \cdot 10^{-17}$ | 1,6 | 372 | 6,8 | $3,0 \cdot 10^{4}$ | 364 | 1,2 |
| 18. . . . | 1,6 | 412 | 1,0 | $1,0 \cdot 10^{6}$ | 395 | 5,4 | $3,3 \cdot 10^{5}$ | 390 | 1,7 | $4,5 \cdot 10^{5}$ | 381 | $2,1 \cdot 10^{-17}$ |
| 19. . . . | 2,8 | 433 | 2,2 | 2,8 | 420 | $1,9 \cdot 10^{-16}$ | $2,5 \cdot 10^{4}$ | 409 | $1,5 \cdot 10^{-18}$ | $1,5 \cdot 10^{6}$ | 499 | $0,9 \cdot 10^{-16}$ |
| 20. . . . | $6,7 \cdot 10^{6}$ | 456 | $6,4 \cdot 10^{-17}$ | 2,2 | 442 | 2,4 | $1,7 \cdot 10^{5}$ | 430 | $1,3 \cdot 10^{-17}$ | $9,0 \cdot 10^{5}$ | 418 | $6,1 \cdot 10^{-17}$ |
| 21. . . . | 7,1 | 481 | 8,3 | 3,0 | 466 | 3,1 | $1,3 \cdot 10^{6}$ | 440 | $1,0 \cdot 10^{-16}$ | 7,0 | 439 | $5,7 \cdot 10^{-17}$ |
| 22. . . . | 2,0 | 509 | 4,0 | 1,2 | 492 | 1,5 | 1,2 | 476 | 1,3 | $1,4 \cdot 10^{4}$ | 462 | $1,4 \cdot 10^{-18}$ |
| 23. . . . | 1,6 | 540 | 3,0 | 1,5 | 520 | 2,3 | 2,7 | 503 | 3,8 | $3,2 \cdot 10^{5}$ | 487 | $3,0 \cdot 10^{-17}$ |
| 24. . . . | $3,2 \cdot 10^{4}$ | 573 | $7,6 \cdot 10^{-18}$ | 4,1 | 552 | $8,4 \cdot 10^{-17}$ | 1,7 | 532 | 3,0 | 8,0 | 515 | $1,4 \cdot 10^{-16}$ |
| 25. . . . | 2,7 | 611 | 8,3 | $3,5 \cdot 10^{5}$ | 586 | $0,9 \cdot 10^{-16}$ | 2,0 | 565 | 4,5 | $2,3 \cdot 10^{6}$ | 545 | 4,4 |
| 26. . . . | 4,5 | 653 | 1,8 | $1,5 \cdot 10^{6}$ | 625 | 5,0 | — | — | — | $1,5 \cdot 10^{5}$ | 578 | $3,8 \cdot 10^{-17}$ |
| 27. . . . | — | — | — | $7,5 \cdot 10^{5}$ | 668 | 3,3 | — | — | — | 1,4 | 614 | 4,4 |
| 28. . . . | — | — | — | — | — | — | — | — | — | $1,1 \cdot 10^{6}$ | 666 | $4,5 \cdot 10^{-16}$ |

Une partie seulement des probabilités de transition a pu être calculée par la méthode décrite. Pour les autres, on a dû, soit modifier la correction de dissymétrie, soit utiliser une méthode d'extrapolation.

ce cas, l'excitation s'effectue, bien entendu, par absorption du rayonnement ultra-violet du soleil.

***Recombinaison.*** — La recombinaison des atomes neutres s'effectue sous pression élevée par choc triple :

$(d_1)$ $$O(^3P) + O(^3P) + O_2 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2^*.$$

$(d_2)$ $$O(^1D) + O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2^*.$$

La réaction $(d_1)$ pourrait être accompagnée de la formation de l'ozone, comme produit intermédiaire :

$(d_3)$ $$\left\{\begin{array}{l} O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v''=O) \rightarrow O_3 \\ O_3 + O(^3P) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma_g^-). \end{array}\right.$$

La recombinaison par choc double :

$e)$ $$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu$$

est accompagnée de l'émission continue associée au système de Schumann-Runge. La recombinaison entre les atomes excités $O(^1D)$ est probablement négligeable ainsi que la recombinaison :

$f)$ $$O(^3P) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu.$$

Par contre, la recombinaison des atomes neutres avec émission des bandes atmosphériques est plus probable ; ces bandes étant effectivement observées dans l'oxygène pur :

$g)$ $$O(^3P) + O(^3P) \rightarrow O_2(p^1\Sigma_u^+) \rightarrow O_2(X^1\bar{\Sigma}_g) + h\nu.$$

$h)$ $$O(^3P) + O(^3P) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(X^1\Sigma_g^-) + h\nu.$$

On peut établir pour ces différents processus *des équations* de stationnarité. Celles ci expriment que le nombre de molécules dissociées par unité de temps et unité de volume est égal au nombre de molécules formées par recombinaison atomique et que le nombre de molécules d'oxygène excitées par seconde et par centimètre cube est égal au nombre de molécules qui disparaissent par rayonnement.

*Considérons la recombinaison entre deux atomes* $O(^1D)$. — Le nombre de recombinaisons radiatives par seconde et par centimètre cube est :

(32) $$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{diss} = n_D^2 \int_0^\infty \beta . vF(v)dv.$$

$\beta$ étant la section efficace du processus ; $v$, la vitesse de deux atomes l'un par rapport à l'autre et $F(v)$ est la fonction de distribution. Le coefficient $\int_0^\infty \beta . vF(v)dv$ n'est connu exactement ni théoriquement

ni expérimentalement. Toutefois, il a comme ordre de grandeur $2.10^{-19}$ $Tcm^3/sec$. Le nombre de molécules formées par choc entre deux atomes $^1D$ est négligeable. A la température de 1 000° K la concentration maxima des atomes $^1D$ étant de l'ordre de $4.10^9/cm^3$, le nombre de molécules $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ formées par choc entre deux atomes $^1D$ est seulement de l'ordre de $(4.10^9)^2.2.10^{-16} = 3,2.10^3$ par seconde et par centimètre cube.

*Processus* $O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu$. — Cette réaction est plus importante qu'entre deux atomes $^1D$. Le coefficient de recombinaison radiative $C_1$ a été estimé par Nicolet [51] et Moses et Wu [46] ; il est représenté par :

$$C_1 = \int_0^\infty \beta_v v \cdot F(v) dv = 2,2 \times 10^{-22} \text{ Tcm}^3/\text{sec}.$$

Pour les températures de 500, 1 000 et 3 000° K :

$$C_1 = 1,1 \,.\, 10^{-19}, \qquad 2,2 \,.\, 10^{-19} \qquad \text{et} \qquad 6,6 \,.\, 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{sec}.$$

Le nombre de molécules d'oxygène formées par seconde et par centimètre cube par recombinaison entre deux atomes d'oxygène dont l'un est à l'état $^1D$ et l'autre à l'état $^3P$ sera compris pour les températures ci-dessus entre $9.10^2$ et $2.10^{16}$. Pour les températures élevées ce processus peut atteindre l'importance de la recombinaison par choc triple que nous allons discuter.

*Processus* $O(^3P) + O(^3P) + O_2 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2^*$. — On écrira dans ce cas les équations de stationnarité sous la forme suivante :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{diss}} = C_2(T) \; N^2(^3P) \,.\, N(O_2) \tag{33}$$

où $C_2(T)$ est le coefficient de recombinaison ; il est de l'ordre de $5 \times 10^{-34} T^{1/2} cm^6 . sec^{-1}$.

Le nombre de molécules dissociées par seconde et par centimètre cube est donné par la relation suivante :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{diss}} = N(E) \,.\, N(O_2, q'') v \,.\, \sigma(\nu) \,.\, F(E, \nu). \tag{34}$$

Dans cette expression :

$N(E)$ est le nombre d'électrons dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ :

$$N(E) = N_{o,e} \frac{2}{(kT)^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{E}{\pi}} \, e^{-E/kT} \,.\, dE \tag{35}$$

($N_{o,e}$ étant le nombre total d'électrons).

$N(O_2, q'')$ est le nombre de molécules ayant le nombre quantique de vibration $q''$. On a :

(36) $$N(O_2, q'') = N_0 e^{-G_0(q'')/kT}.$$

$N_0$ est le nombre total de molécules et $G_0(q'')$, l'énergie de vibration de la molécule à l'état quantique $q''$.

La vitesse électronique $v$ est égale à $\sqrt{\frac{2E}{m}}$.

$\sigma(\nu)$ est la section efficace d'absorption correspondant à la région continue conduisant à la dissociation moléculaire. $\sigma(\nu)$ est connu expérimentalement et théoriquement. Au voisinage de la limite du spectre continu ($\lambda$ 1 750 Å), seule région qui joue un rôle dans l'excitation, on peut admettre que $\sigma(\nu)$ varie linéairement avec $\nu$ et l'on peut écrire :

(37) $$\sigma(\nu) = \sigma_0 + a(\nu - \nu_0) = 0{,}7 \cdot 10^{-18} + 1{,}1 \cdot 10^{-32}(\nu - \nu_0) \text{ en cm}^2.$$

La quantité $F(E, \nu)$ représente la fonction d'excitation du niveau électronique et exprime la probabilité relative d'excitation électronique à partir du niveau $(X^3\Sigma_g^-, q'')$ de $O_2$. $F(E, \nu)$ est également fonction de l'énergie $h\nu$ effectivement absorbée par la molécule. Dans le cas de l'état $X^3\Sigma_g^-$ de $O_2$ on a très peu de données concernant la fonction d'excitation $F(E, \nu)$. On sait que, dans le cas des atomes, on rencontre trois types de fonctions d'excitation :

1) La fonction d'excitation a un maximum large lorsque l'énergie électronique est égale à 4 ou à 5 fois le seuil d'excitation ; c'est le cas par exemple d'un terme se combinant optiquement avec l'état fondamental ;

2) $F(E, \nu)$ a un maximum aigu, lorsque l'énergie électronique est légèrement au-dessus du seuil d'excitation ; ce cas se présente fréquemment quand le terme excité a une multiplicité différente du niveau fondamental et, enfin,

3) Le troisième type est intermédiaire entre les deux cités plus haut. Nicholls [50] a donné à la fonction d'excitation des molécules une des formes admises pour l'excitation des atomes. On arrive à un résultat semblable en admettant que $F(E)$ a une forme idéalisée d'un triangle ou d'un rectangle. Dans ce dernier cas, la fonction $F'(E)$ est constante entre les valeurs de $\nu$ et $\nu + \Delta\nu$ et nulle en dehors de cette limite. On sait que dans le cas de transition entre deux états électroniques d'une molécule diatomique, $\nu$ varie avec la distance internucléaire sans que change sensiblement la structure électronique. On peut donc admettre que $F'(E, \nu)$ a la même forme pour diverses valeurs de fréquence $\nu$. Les courbes d'excitation seront superposables si l'on prend le seuil d'excitation comme origine sur l'axe des abscisses. Dans ce cas, on peut ramener $F'(E, \nu)$ à $F'_0(E, \nu_0)$ en écrivant $F'(E, \nu) = F'_0(E - h\nu + h\nu_0, \nu_0)$.

L'équation générale de la *dissociation moléculaire* (équation 34) peut maintenant s'écrire :

$$(38) \qquad \left(\frac{dN}{dt}\right)_{diss} = \frac{2\sqrt{2}N_{0e}N_0}{\sqrt{\pi m}(kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{G_0(q)''}{kT}} \cdot \sigma \int_{h\nu}^{\infty} EF'(E)e^{-\frac{E}{kT}}\,dE$$

qui devient par transformation :

$$(39) \quad \left(\frac{dN}{dt}\right)_{diss} = \frac{8\pi h \cdot \sqrt{2}N_{0e}N_0F_0}{\sqrt{\pi mkT}} e^{-\frac{G_0(q'')}{kT}} \cdot \int_{\nu_0}^{\infty} [\sigma_0 + a(\nu - \nu_0)] \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

et après intégration :

$$(40) \qquad \left(\frac{dN}{dt}\right)_{diss} = 36kT \cdot \left(\sigma_0 + a\frac{kT}{h}\right) \cdot D \cdot e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}$$

avec $D = \frac{N_{0e}N_0F_0}{\sqrt{\pi mkT}}$.

L'équation générale *d'excitation moléculaire* s'écrit :

$$(41) \qquad \left(\frac{dN}{dt}\right)_{exc} = N_e \cdot N(O_2q'') \cdot v \cdot P_{exc} = \sum_{q'q''} N(O_2q') \cdot P_{q'q''}.$$

Dans cette expression, $N_e \cdot N(O_2q'')$ et $v$ ont la même signification que dans le cas de la dissociation. La quantité $P_{exc}$ représente la probabilité d'excitation proportionnelle à $\int k d\nu$. L'expression (41) aura la forme définitive suivante :

$$(42) \qquad \left(\frac{dN}{dt}\right)_{exc} = 2{,}83h\Delta\nu \cdot \left[\sum_{q''} e^{-\frac{E(q')}{kT}} \cdot \boldsymbol{k}\right] \cdot D$$

avec :

$$e^{-\frac{E(q')}{kT}} = e^{-\frac{hc\nu'}{kT}} \cdot e^{-\frac{hcG(q'')}{kT}}.$$

$$\nu' = 49\,363\ \text{cm}^{-1} \text{ et } G_0(q'') = 1\,580{,}36(q'' + 1/2) - 12{,}073(q'' + 1/2)^2 + 0{,}0546(q'' + 1/2)^3 - 1\,580{,}36/2 + 12{,}073/4 - 0{,}0546/8.$$

En combinant les équations (40) (42) avec (41) et (33) on obtient en appliquant le principe « detailed balance ».

$$(43) \qquad R = \frac{2{,}83\Delta\nu \left[\sum_{q'} e^{-\frac{E(q')}{kT}} \cdot \boldsymbol{k}\right]}{36\frac{kT}{h}\left(\sigma_0 + a\frac{kT}{h}\right)e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}} = \frac{\sum_{q'q''} N(O_{2,q'}) \cdot P_{q'q''}}{C_2(T) \cdot N^2(^3P) \cdot N(O_2)}.$$

La figure 23 illustre la variation de log R (équation 43) en fonction de la température. Remarquons que pour des températures supérieures à 2 000° K, ce rapport tend vers une constante. Dans notre plasma gazeux la température d'émission est certainement supérieure à 2 000° K, le rapport R des taux d'excitation et de dissociation est sensiblement constant. La relation (43) se réduit à :

(44) $$\frac{N^2(^3P)}{N(O_2, q')} = \frac{8.5 . 10^{-13}}{R(T) . C_2(T)}.$$

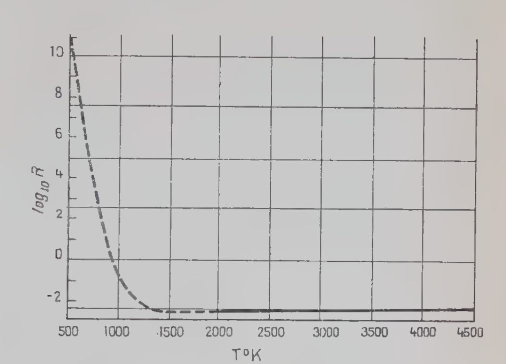



Fig. 23.

Comme on le voit, pour pouvoir déterminer $N(^3P)$ il faut connaître $N(O_2, q')$.

*Méthode expérimentale pour la détermination de* $N(O_2, q')$. — L'intensité relative d'une bande $(q'q'')$ en émission, $N(q'q'') . P_{q'q''} h\nu_{q'q''}$ peut être déterminée par photométrie photographique. Le plus simple est de comparer l'intensité d'une des bandes émises à celle des raies rouges. J'ai utilisé la bande (2,21) λ 4 400 Å et la raie rouge $OI(^3P_2\text{-}^1D_2)$ 6 300 Å. Soit $b(q'q'')$ le rapport de leurs intensités. On a donc :

(45) $$N(O_2, q') P_{q'q''} h\nu_{q'q''} = b(q'q'') N(^1D) . P(^1D) . h\nu(^1D)$$

d'où :

$$N(O_2, q') = \frac{b(q'q'') . N(^1D) . 10^{-2} . 4\,400}{1,3 . 10^6 . 6\,300}$$

ce qui donne finalement :

(46) $$N(O_2, q') = 5,4 . 10^{-9} . b(q'q'') . N(^1D).$$

Le nombre de quanta émis par centimètre cube et par seconde est $I/h\nu(^1D) = N(^1D) P(^1D) . l$ où $l$ est la longueur de la couche émettrice. Dans mes expériences $l \simeq 1$ cm et $I/h\nu(^1D)$ est de l'ordre de $2 . 10^8$ quanta cm$^{-3}$.sec$^{-1}$ d'où $N(^1D) = 3 . 10^{10}$.

L'équation (44) donne $\frac{N^2(^3P)}{N(O^2, q')} = 6{,}9 \cdot 10^{21}$, en la combinant avec l'équation (46) on aura :

$$\left(\frac{N(^3P)}{\frac{N(^1D)}{N(^3P)}\, b}\right) = 3{,}7 \cdot 10^{13}.$$

Le rapport $\frac{N(^1D)}{N(^3P)}$ étant égal à $2{,}9 \cdot 10^{-3}$, d'après l'équation de Boltzmann, on aura donc : $\frac{N(^3P)}{b} = 1{,}07 \cdot 10^{11}$. Avec $N(^3P) = 6{,}28 \cdot 10^{12}$ (répartition de Boltzmann pour T = 3 800° K) on trouve $b = 59$. La mesure du rapport de l'intensité de la bande (2,21) λ 4 400 Å et de la raie λ 6 300 Å donne $b \simeq 50$.

Avec la valeur $N(^1D) \cdot P(^1D) = 2 \cdot 10^8$, $N(O_2, q')$ est d'après (46) égal à $5{,}9 \cdot 10^3$ et $N(^3P) = 2 \cdot 10^{12}$. On voit donc qu'il y a accord satisfaisant entre les valeurs calculées et expérimentales.

On peut comparer la population relative aux niveaux $O(^3P)$, $O(^1D)$ et $O_2(q'' = 0)$ à celle que l'on obtiendrait si l'équilibre thermique était réalisé. Dans ce cas, on aurait :

(47) $$N(^1D_2) = N(^3P) \cdot e^{-\frac{1,96}{kT}}.$$

(48) $$N(^3P) = N(O_2 q'') \cdot e^{-\frac{5,08}{kT}}.$$

(49) $$N(^1D_2) = N(O_2 q'') \cdot e^{-\frac{7,04}{kT}}.$$

En utilisant les concentrations évaluées ci-dessus, on trouve les températures 5 360° K, 3 550° K et 3 930° K de (47) (48) et (49) respectivement.

*En conclusion*, on constate, qu'en ce qui concerne les molécules $O_2$ à l'état normal ($X^3\Sigma$) et les atomes normaux et métastables $O(^3P)$ et $O(^1D)$, il existe une distribution thermique pour leur population. Par contre, les molécules $O_2(B^3\Sigma)$ ont une concentration beaucoup plus faible que celle qui correspondrait à un tel équilibre.

## CHAPITRE IV

### A. Etude de l'émission des bandes atmosphériques ($A^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$) de $O_2$ dans l'oxygène pur.

1) On connaît le rôle important joué par la molécule d'oxygène dans l'absorption infra-rouge du spectre solaire. Ces bandes d'absorption dites « bandes atmosphériques » résultent de la transition interdite

$X^3\Sigma_g^+$-$A^1\Sigma_g^-$ et leurs coefficients d'absorption sont très faibles. Elles sont difficiles à exciter en émission ; toutefois, les plus intenses ont été effectivement observées dans des conditions très particulières. En émission, c'est Kaplan [33] qui a photographié pour la première fois les bandes (0,0) 7 594 Å et (0,1) 8 650 Å, dans un mélange d'oxygène et d'azote, en régime de postluminescence. En 1949, Herman, Hopfield [26] et leurs collaborateurs ont utilisé un mélange CO + O et ont observé, en émission, plusieurs bandes notamment (0,0) 7 594 Å, (1,1) 7 683 Å, (2,2) 7 779 Å, (3,3) 7 879 Å. A la même époque R. et L. Herman [24] ont noté la présence des bandes atmosphériques dans l'oxygène dilué par un gaz rare.

2) J'ai fait une étude systématique de l'émission de l'oxygène pur pour des pressions allant de $10^{-2}$ millimètre de mercure à 60 atmosphères. Pour des pressions très faibles, je n'ai pas observé de bandes atmosphériques. Le spectre révèle seulement la présence des bandes négatives $O_2^+(A^2\Pi$-$X^2\Pi)$ ; $O_2^+(b^4\Sigma$-$a^4\Sigma)$ et les raies OI et OII.

L'intensité relative du premier système négatif augmente lorsque l'on condense les impuretés en refroidissant le tube à décharge dans l'air liquide. J'ai observé dans l'infra-rouge pour la première fois les bandes : (1,3) ; (2,4) ; (1,4) ; (2,5) ; (3,6) ; (1,5) ; (2,6) ; (3,7) ; (0,5) ; (1,6) ; (2,8). L'intensité des bandes atmosphériques croît avec la pression et atteint son maximum pour des pressions de quelques dizaines de centimètres de mercure. Ce système de bandes est accompagné seulement des raies de OI et du spectre continu s'étendant de 3 000 à 2 500 Å (fig. C, planche II). Quand la pression d'oxygène atteint une atmosphère, les bandes atmosphériques disparaissent et seule subsiste l'émission des raies de OI et de OII. A la pression de 60 kg/cm² le spectre de OI disparaît à son tour et il ne reste que des raies élargies de OII superposées à un fond continu.

**Discussion.** — Les spectres continus observés sous faible et forte pression sont d'origine différente. Sous forte pression, le champ ionique a une valeur élevée et l'effet Stark qui en résulte abaisse le potentiel d'ionisation de l'atome d'oxygène au point que le spectre OI disparaît pratiquement en raison de l'élargissement considérable des raies correspondantes. Le gaz se compose pratiquement d'ions $O^+$ excités ou non et le fond continu provient du freinage des électrons dans le champ des ions. Pour des pressions de quelques dizaines de centimètres de mercure, les raies de OI sont fines et les raies de OII absentes. L'excitation électrique est très faible puisque l'on n'observe ni bandes de $O_2^+$ ni raies d'arc à niveaux élevés. L'effet Stark interionique est certainement négligeable et l'émission par freinage d'électrons absente. Le spectre continu observé dans ces conditions est donc d'origine moléculaire. Il est peut-être dû à $O_3$. Dans ce cas, on devrait trouver en

émission des bandes analogues à celles observées dans l'absorption de l'ozone. De nombreuses bandes apparaissent effectivement tout le long du spectre et surtout dans l'ultra-violet proche. Elles sont toutes dégradées vers les grandes longueurs d'onde. Un certain nombre d'entre elles s'identifient aux bandes de Schumann-Runge de l'oxygène, mais de nombreuses autres ne semblent pas avoir été observées jusqu'ici. Elles sont différentes des bandes de $O_3$ trouvées par Johnson [32] et difficiles à classer dans un schéma de vibration d'une molécule diatomique.

## B. Premier système positif $B^3\Pi_g$-$A^3\Sigma_u$ de la molécule d'azote.

1) On connaît la grande importance de la molécule d'azote dans l'atmosphère. C'est pourquoi elle a été la plus étudiée parmi les autres molécules diatomiques. Dans le visible et l'infra-rouge proche le spectre d'émission se compose principalement du premier et du deuxième système positif. La structure de rotation du premier système positif a été étudiée par Naudé [49], Van der Ziel [64] et Carrol [5]. Naudé a démontré, le premier, que l'émission du premier système positif de $N_2$ est due à une transition entre deux niveaux de triplets $B^3\Pi$-$A^3\Sigma$.

2) Pour exciter le spectre d'émission j'ai utilisé un arc sous des pressions allant de quelques millimètres de mercure à la pression normale. L'intensité de courant a varié de 2 à 25 A. Les premiers spectres ont été obtenus avec le spectrographe à faible dispersion. J'ai alors constaté que lorsque la pression est faible (quelques dixièmes à quelques millimètres de mercure) le premier et le deuxième système positif ont une intensité de même ordre. L'intensité du système $B^3\Pi_g$-$A^3\Sigma_u$ augmente ensuite avec la pression du gaz. Lorsque la pression atteint l'atmosphère, une modification importante s'opère dans la distribution d'intensité des bandes du premier système positif. Si l'on compare les spectres obtenus sous faible et forte pression, on a tout d'abord l'impression qu'il s'agit de deux spectres différents. Les bandes visibles à $v' > 2$ s'effacent progressivement et les bandes (0,0) et (1,0) sont pratiquement seules présentes dans l'infra-rouge. De plus, alors que sous une pression de quelques millimètres de mercure les raies de rotation s'étendent seulement sur une cinquantaine d'angströms, sous forte pression elles s'étalent sur plus d'un millier d'angströms. Ces modifications spectrales m'ont amené à faire une étude sommaire de la structure de rotation de la bande (1,0) dont la longueur d'onde de l'arête est 8 912 Å. Dans ce but, la région spectrale 9 000-7 200 Å a été photographiée à l'aide du spectrographe à réseau de l'observatoire de Meudon, donnant une dispersion de 3,6 Å/mm, sur plaques Kodak N II, sensibilisées à l'ammoniaque.

La dispersion n'est pas suffisante pour résoudre complètement la structure très compliquée de ces bandes qui se composent de 27 branches dont 9 principales. Les diverses branches se recouvrent plus ou moins, ce qui rend l'analyse difficile.

***Analyse partielle de la structure de rotation de la bande (1,0) du premier système positif*** (fig. D, planche II). — Cette analyse concerne les branches $P_1$, $Q_1$ et $R_1$ de la bande (1,0). L'analyse préliminaire donne pour B″ la valeur 1,43 $cm^{-1}$ en bon accord avec la valeur 1,434 $cm^{-1}$ donnée dans les tables. Pour B′ on obtient 1,57 pour $^3\Pi_0$ ; 1,60 pour $^3\Pi_1$ et 1,64 pour $^3\Pi_2$ ceci pour des valeurs de J supérieures à 20. Pour les valeurs inférieures de J on trouve pour B′ des valeurs qui se rapprochent de la moyenne, ce qui est bien conforme au résultat de Naudé. Si l'on extrapole les valeurs de Naudé vers $v' = 1$, on trouve respectivement pour les trois séries de raies : $B' = 1,574$, 1,611 et 1,656 $cm^{-1}$. Il s'agit donc certainement de la bande (1,0) du premier système positif.

***Discussion.*** — L'effacement de la structure de vibration du premier système positif au profit de celle de la rotation pourrait être aisément interprété si l'on admettait que la température apparente de vibration diminue lorsque la pression croît, tandis que l'inverse a lieu pour la température de rotation. Ce double comportement de la molécule vient très probablement de ce que lors d'une collision avec une autre particule on a surtout échange ou transfert d'énergie de rotation. L'énergie de vibration, par contre, paraît pouvoir se conserver en dépit de milliers ou même de millions de collisions. Ce fait semble justifier l'hypothèse faite pour la première fois par Langstroth [36] pour expliquer la répartition d'intensité des bandes du deuxième positif, observée à basse pression. Cet auteur admet l'excitation du niveau électronique $C^3\Pi_u^-$ à partir du niveau $X^1\Sigma_g^+$ avec répartition thermique au niveau X. Aux faibles pressions, l'excitation du premier système positif peut s'expliquer d'une manière analogue : les molécules sont portées du niveau X au niveau C puis émettent successivement les systèmes C → B et B → A. Par contre, aux pressions élevées, on aurait le processus habituellement admis $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u$ avec répartition thermique des niveaux de vibration à l'état électronique B.

## CHAPITRE V

## Etude de l'émission des gaz rares sous basse et haute pression.

### Basse pression.

***Travaux expérimentaux antérieurs.*** — On sait que les gaz rares émettent dans certaines conditions expérimentales un spectre continu en même temps qu'un spectre de raies. Le spectre continu est particu-

lièrement intense dans le cas de gaz rares à poids atomique élevé. Il a déjà été observé par plusieurs chercheurs. C'est ainsi que Mc Callum, Klatzow et Keyston [42] ont étudié le spectre émis dans une décharge haute fréquence par l'argon et l'hélium. Déjardin [9] a observé également un spectre continu dans certains gaz rares excités par une décharge annulaire dans un tube sans électrodes. Laporte [37] a étudié l'émission de quelques gaz rares sous basse pression en décharge condensée. Dans les expériences de Vogel [67], les gaz rares étaient excités par une décharge alternative haute tension 50 périodes. La pression variait de 10 à 80 mm de mercure et l'intensité du courant de 10 à 150 mA. Mme Herman [25] a étudié l'émission de l'argon et du xénon sous pression de 10 mm de mercure durant la décharge et en phosphorescence. Muraour, Romand et Vodar [48] ont employé une décharge condensée traversant un tube capillaire contenant un gaz rare sous basse pression.

***Spectre continu de l'argon.*** — Tout d'abord j'ai cherché à m'assurer que l'on a réellement affaire au spectre continu de l'argon. Il était nécessaire d'éliminer toute trace d'hydrogène émettant également un spectre continu se superposant à celui du gaz rare à partir du bleu vers les courtes longueurs d'onde. J'ai utilisé avec succès deux procédés de purification. Dans le premier cas, j'ajoutais au gaz rare une petite quantité d'oxygène pur, la vapeur d'eau formée étant absorbée par de l'anhydride phosphorique. Dans le second cas, je faisais simplement absorber l'hydrogène par le noir du palladium contenu dans une tubulure latérale plongée dans un réfrigérant. On vérifie que toute trace d'hydrogène a disparu par l'absence de la bande 3 064 Å de OH. En présence d'oxygène elle se comporte comme une bande « ultime » de grande sensibilité. Le tube à décharge était alimenté par un transformateur de 2 000 V 50 périodes et l'intensité de courant ne dépassait pas 20 mA. On observe un spectre continu intense s'étendant jusqu'à 2 000 Å au moins, même lorsque l'argon est très pur et l'on ne peut retenir la suggestion de Dorgels et Washington [11] l'attribuant à la présence d'hydrogène. La répartition d'intensité dans le spectre a été étudiée par la méthode habituelle de la photométrie photographique. Elle est illustrée par la courbe I de la figure 24 dans le cas de l'argon pur sous la pression de 10 mm de mercure. La courbe II a été obtenue en présence de traces d'hydrogène. Le tube à décharge utilisé était alors d'un modèle différent. Les deux électrodes placées aux deux extrémités d'un tube en U étaient isolées par deux capillaires où passait la décharge avant de se répandre dans le tube horizontal. Ce dispositif conduit à une forte excitation du spectre d'arc dans les capillaires, par contre, dans le tube horizontal on observe un spectre continu très intense. Les résultats obtenus pour l'argon pur sont différents de ceux obtenus par Vogel. En particulier, on ne retrouve pas les fluctuations observées par lui et les maxima à 4 513 et 5 504 Å. Le seul maximum

certain est situé vers 4 150 Å ; il est peu marqué comme on peut le constater sur la courbe I. La courbe III de la figure est celle de

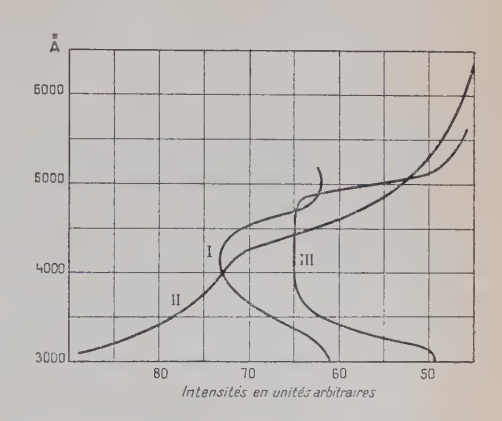



Fig. 24. — Répartition des intensités dans le spectre continu de l'argon sous basse pression.

J. Cohn [7] et représente l'émission du thorium bombardé par des électrons de 10 à 40 kV. Les courbes I et III sont caractérisées par une variation assez brusque du côté des grandes longueurs d'onde et par une descente plus lente du côté violet.

Etude du spectre d'émission de l'hélium. — Le spectre d'émission de l'hélium a été étudié pour les pressions allant de 10 mm à 100 mm de mercure. Sous basse pression on trouve souvent la raie $H_\alpha$ car il est assez difficile de débarrasser le gaz rare de traces d'hydrogene. Le tube à décharge était soudé à une ampoule sphérique munie d'électrodes massives en magnésium. Pour purifier le gaz, on faisait passer une forte décharge condensée entre les électrodes de Mg. Pour de faibles pressions, de l'ordre de quelques millimètres à quelques dizaines de centimètres de mercure, on trouve un développement important de tout le spectre de He I. En décharge condensée on trouve un élargissement considérable des raies par effet Stark. On observe aussi à côté du spectre He I un fond continu. Il est beaucoup moins intense que dans le cas de gaz rares à poids atomique plus élevé.

## Haute pression.

***Travaux expérimentaux.*** — L'émission des gaz rares sous haute pression a été peu étudiée jusqu'ici. Schultz [59] a étudié le spectre d'arc dans le néon, l'argon, le krypton et le xénon sous des pressions ne dépassant pas 37 atmosphères et pour des densités de courant

allant jusqu'à 30 A. Les spectres obtenus révèlent la présence d'une forte émission continue qui s'étend du visible jusqu'au proche ultra-violet.

Dans mes expériences sur les décharges des gaz rares sous haute pression, j'ai employé le même mode d'excitation que dans le cas de basse pression.

***Spectre continu du krypton.*** — La construction d'une lampe au krypton est très simple et peut être réalisée aisément au Laboratoire. Elle est constituée essentiellement par un tube capillaire de pyrex à paroi épaisse de petit volume (20 cm³ environ), traversé par deux fils de tungstène qui forment les électrodes à l'intérieur de la lampe. Le scellement verre-métal s'obtient par simple chauffage du capillaire dans une flamme oxygène-gaz d'éclairage. Après avoir été vidée, cette lampe est mise en communication avec un volume déterminé de krypton sous

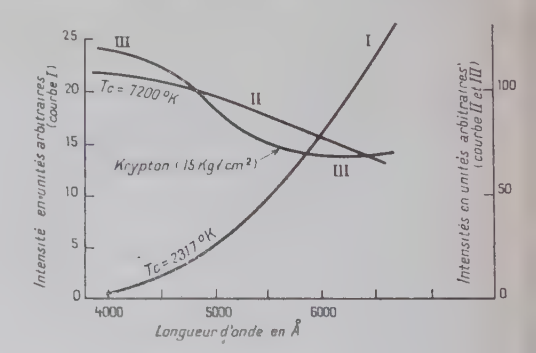



**Fig. 25. — Distribution des intensités dans le spectre continu du krypton.**

pression convenable, calculée à l'avance ; elle est alors refroidie à la température de l'azote liquide et la presque totalité du krypton s'y condense. La lampe est enfin séparée de la canalisation et réchauffée lentement. La source décrite ici fonctionnait sous une pression de 15 kg/cm² environ. Elle était alimentée sous une tension alternative de 800 V, 50 périodes. La consommation est inférieure à 3 W, mais la brillance intrinsèque du point lumineux formé entre les électrodes est grande. La couleur de la décharge est bleuâtre et la température de couleur élevée. Cette source a été comparée à une lampe à incandescence alimentée sous un régime constant (150 mA) et ayant une température de couleur de 2 317° K. La courbe I de la figure 25 représente la répartition d'intensité de l'étalon secondaire entre 4 000 et 6 500 Å ; la courbe II celle du corps noir à 7 200° K et la courbe III celle de la lampe à atmosphère de krypton. On constate que la source étudiée est riche en radiations violettes et probablement ultra-violettes. L'émission continue de cette source est représentée sur la figure E (planche III).

On connaît bien l'intérêt d'une source de laboratoire à température

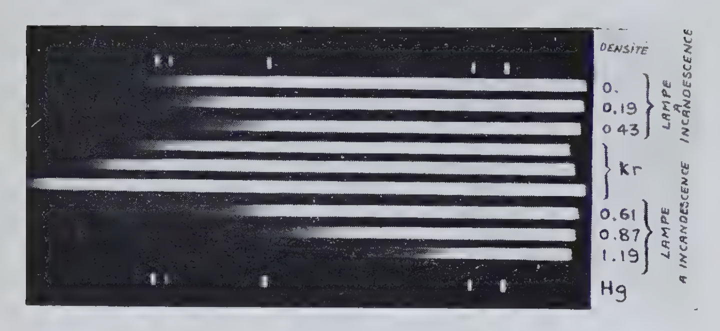



Fig. E. — Spectre d'émission d'une lampe à atmosphère de Krypton sous pression de 15 kg/cm².

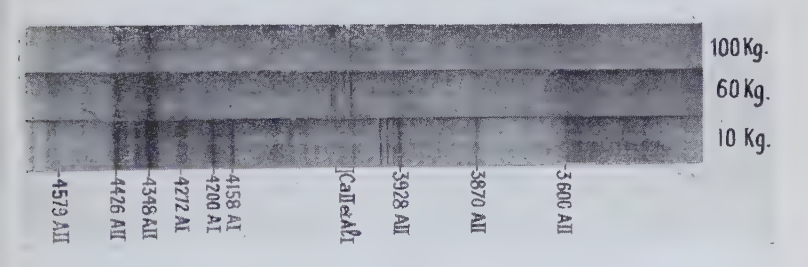



Fig. F. — Spectre d'émission de l'argon comprimé.




Fig. G. — Spectre d'émission de l'hélium comprimé :

*a* : 200-300 mA.
*b* : 50 mA.
*c* : 10 mA.

apparente élevée ; elle peut être utile comme source étalon dans la photométrie astronomique. En effet, on a cherché depuis longtemps à réaliser des sources d'émission ayant une répartition spectrale d'énergie se rapprochant le plus possible du spectre solaire. Il s'agit essentiellement d'un spectre continu dont la distribution d'intensité se rapproche de celle d'un corps noir à la température de couleur de 5 000 à 6 000° C. Des solutions approchées ont déjà été proposées ; c'est le cas de l'émission moléculaire de l'hydrogène dont le spectre est continu vers les courtes longueurs d'onde ou des lampes dites « lumière du jour » qui utilisent la phosphorescence et la fluorescence de poudres excitées par la radiation intense de longueur d'onde 2 537 Å de la vapeur de mercure (lampe Vigroux). Mais ces deux sources ont des inconvénients : d'une part, le spectre continu de la molécule d'hydrogène est masqué au-dessus de 4 000 Å par le spectre secondaire de $H_2$, d'autre part, la constance de la répartition spectrale d'intensité de l'émission par fluorescence a été mise en doute. L'émission des gaz rares comprimés à poids atomique élevé est exempte de ces inconvénients. Seules une absorption éventuelle du gaz par les électrodes et une baisse de la pression au cours du fonctionnement pourraient faire varier la distribution spectrale d'intensité. Muraour [47] a rapproché les luminosités élevées observées d'une part dans les ondes de chocs dans l'argon et d'autre part dans les lampes à gaz rares comprimés. Dans l'onde de choc, Muraour a observé un rayonnement thermique ayant une température de couleur de 35 000° K. Il a envisagé la possibilité de réaliser une telle source dans un gaz comprimé.

***Emission de l'argon comprimé.*** — Je l'ai étudiée sous des pressions de 3 à 120 kg/cm². J'ai utilisé une décharge non condensée, de haute tension (2 000 V à 50 périodes). L'intensité de courant dans le tube à décharge était faible et variait entre une fraction de milliampère à 50 mA. La composition du spectre dépend surtout de la pression. Lorsque la pression croît de 10 à 100 kg/cm² l'intensité du fond continu augmente et s'étend jusqu'à 9 800 Å. En même temps que ce spectre continu on observe un spectre de raies dû à A I et A II. Pour les pressions inférieures à 10 kg/cm², A I est prédominant. Pour les pressions supérieures à 10 kg/cm², les termes élevés de A I disparaissent et à 60 kg/cm² seules subsistent les transitions entre les niveaux les plus bas situés dans l'infra-rouge. Les raies 6 032 Å et 6 461 Å, élargies et dégradées vers le rouge pour les faibles pressions, sont les premières à disparaître. Les raies infra-rouges présentent cette même dégradation qui s'accentue également avec la pression croissante. Les raies A II subissent une évolution analogue ; les raies prédominantes de A II aux pressions élevées sont : 4 880 Å ($4s^2P_2$-$4p^2D_3$) ; 4 806 Å ($4s^4P_3$-$4p^4P_3$) ; 4 226 Å ($4s^4P_2$-$4p^4D_3$) ; 4 348 Å ($4s^4P_3$-$4p^4D_4$). Elles correspondent aux

termes inférieurs de la série $4s$-$4p$ et sont élargies et dégradées vers le violet. Le groupe de raies A II situé dans la région 3 600-3 500 Å s'estompe progressivement et devient une large bande diffuse. Cette disparition des termes élevés résulte probablement de l'effet Stark. (fig. F, planche III).

***Hélium comprimé.*** — Dans l'hélium sous pression élevée, on observe également des modifications importantes dans le spectre d'émission par rapport à celui obtenu dans la décharge sous basse pression. Au-dessus de 25 kg/cm², l'effet de la densité de courant est très important mais en sens inverse de celui observé sous plus faible pression. Sous forte densité de courant, on obtient une émission illustrée par le spectre *a* de la figure G (planche IV). Le spectre de He I est bien développé, les raies de O I et les bandes du premier système négatif de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$ et du second système positif de $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ sont intenses. On n'observe pas d'élargissement important des raies avec la faible dispersion employée. Le spectre *b* de la même figure représente l'émission obtenue sous faible densité de courant. L'intensité des bandes de l'azote diminue, les raies les plus fortes de O I sont élargies et ont l'aspect de bandes dégradées vers le rouge. Les raies 5 015,7 Å, 4 471.5 Å et 3 888,6 Å, de He I ont disparu et sont remplacées par des bandes floues plus ou moins larges et dégradées vers le rouge. Cet élargissement est particulièrement important pour 4 471,5 Å. Pour les densités de courant encore plus faibles (spectre *c*) l'émission des impuretés disparaît pratiquement et il ne reste que des bandes floues, à la place de toutes les raies, exceptées 6 678,1, 5 875,6 de He I et $H_\alpha$. A ces fluctuations se superpose un fond continu dont l'intensité relative augmente avec la pression.

## CHAPITRE VI

### Spectres de raies métalliques émis dans une atmosphère de gaz comprimé.

**Modification du spectre du cuivre excité dans une atmosphère d'hydrogène comprimé.** — On sait que très souvent dans une décharge, le spectre de raies métalliques provenant des électrodes ou des impuretés apparaît en même temps que le spectre du gaz. Le premier évolue souvent avec la pression du gaz. Finkelnburg [16] (dans son étude sur l'émission de l'hydrogène comprimé) a observé un élargissement asymétrique de certaines raies métalliques avec la pression. D'autres raies montrent, d'après cet auteur, une absorption au centre.

J'ai observé un phénomène semblable pour les raies de l'atome neutre et de l'atome ionisé du cuivre.

En ce qui concerne le spectre de Cu I, il y a lieu de distinguer entre les raies dont le niveau inférieur est le niveau fondamental $^2$S ou le niveau métastable $m^2$D.

***Raies de* Cu I *à niveau inférieur*** $^2$S. — Parmi ces raies les plus intéressantes sont les deux raies de résonance 3 273,96 Å ($4s^2S_{1/2}$-$4p^2P^0_{1/2}$) et 3 247,54 Å ($4s^2S_{1/2}$-$4p^2P^0_{1\,1/2}$). Elles apparaissent en émission pour les faibles pressions ou les faibles courants. Sous la pression atmosphérique, elles sont renversées au centre ; la réabsorption croît avec la pression et à 5 kg/cm² l'émission est négligeable, les raies apparaissant en absorption sur le fond continu de l'émission. Les autres raies de cette série subissent une évolution analogue ; toutefois, elles ne présentent pas d'absorption aussi prononcée pour les basses pressions ou les faibles courants. Les raies suivantes : 2 492 Å ($4s^2S_{1/2}$-$z^4P^0_{1\,1/2}$), 2 441 Å ($4s^2S_{1/2}$-$z^4P^0_{1/2}$), 2 244 Å ($4s^2S_{1/2}$-$z^4D^0_{1\,1/2}$), 2 226 Å ($4s^2S_{1/2}$-$z^4D^0{}_{1/2}$), 2 184 Å ($4s^2S_{1/2}$-$z^2P^0_{1/2}$), 2 179 Å ($4s^2S_{1/2}$-$z^2P^0_{1\,1/2}$), 2 165 Å ($4s^2S_{1/2}$-$z^2D^0_{1\,1/2}$), apparaissent en absorption au-dessus de 30 kg/cm² seulement (Fig. H, planche V).

***Raies de* Cu I *à niveau inférieur*** $m^2$D. — L'évolution avec la pression des raies de cette série ne ressemble pas à celle de la série fondamentale. Sous la pression atmosphérique les raies ($d^9s^2\ ^2D$-$d^{10}\ p^2P^0$) 5 782 Å, 5 700 Å, 5 105 Å sont intenses et fines en émission. Les transitions ($m^2D$-$z^4P^0$) ; de longueurs d'onde 3 721 Å, 3 609 Å, 3 594 Å, 3 458 Å sont faibles. Les raies qui résultent de la transition entre $m^2$D et les niveaux élevés sont fortement élargies par effet Stark. On observe les raies élargies suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| ($m^2D$-$8p^2P$) | 2 079 Å, | 2 170 Å, | 2 172 Å, |
| ($m^2D$-$7p^2P$) | 2 138 Å, | 2 236 Å, | 2 263 Å, |
| ($m^2D$-$6p^2P$) | 2 293 Å, | 2 393 Å, | 2 407 Å, |
| ($m^2D$-$5p^2P$) | 2 618 Å. | | |

Lorsque la pression atteint 12 kg/cm², ces mêmes raies apparaissent en absorption jusqu'à 2 393 Å. A 30 kg/cm² l'absorption s'étend vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à la raie 2 766 Å ($m^2D$-$5p^2P$). Au delà, l'émission l'emporte et les raies restent fines.

***Cu II.*** — Les raies de l'ion $Cu^+$ subissent une modification importante avec la pression. Sous pression atmosphérique on n'observe pas l'absorption des raies de Cu II. Les raies sont généralement fines et intenses ; surtout celles dont le niveau inférieur est $4s^2$. Lorsque la pression augmente et atteint une dizaine d'atmosphères, certaines raies s'élargissent fortement. Ce sont les raies qui appartiennent à la série

$4p$-$5s$. A titre d'exemple, citons les raies : 2 404 Å ($4p\,^3P^0_2$-$5s\,^3D_3$) ; 2 468 Å ($4p\,^3F^0_2$-$5s\,^3D_1$) ; 2 506 Å ($4p\,^3F^0_3$-$5s\,^3D_2$), etc. Lorsque la pression

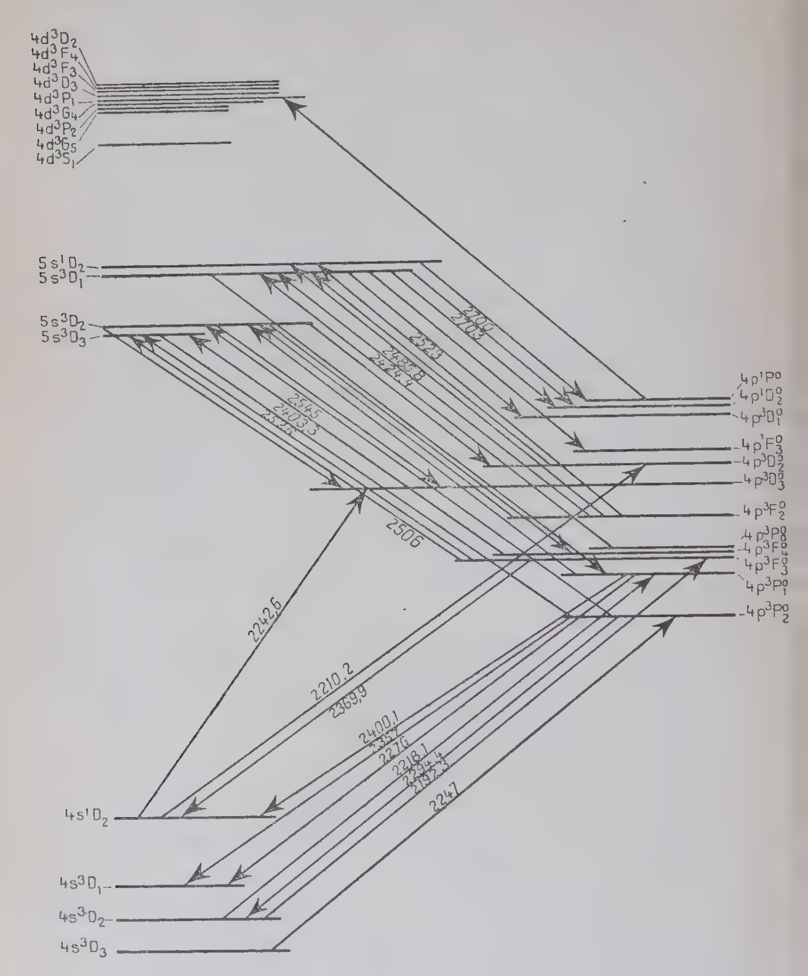



Fig. 26. — Schéma de quelques transitions du cuivre ionisé (Cu II).
Le spectre d'étincelle Cu II est profondément modifié dans une atmosphère d'hydrogène comprimé. Les raies d'absorption sont indiquées par des flèches dirigées vers le haut et les raies d'émission par des flèches dirigées vers le bas.

croît encore, certaines raies de Cu II apparaissent en absorption (fig. I, planche V). La figure 26 donne le schéma de quelques transitions du

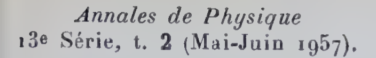

*Annales de Physique*
13e Série, t. 2 (Mai-Juin 1957).






Fig. H. — Raies d'absorption du cuivre neutre (Cu I) et raies d'émission du cuivre ionisé (Cu II).

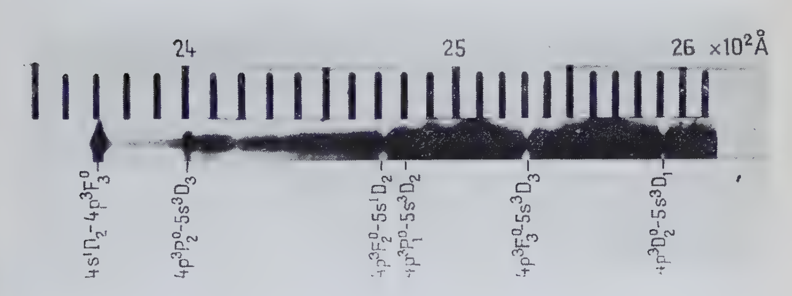



Fig. I. — Ce spectre montre que les raies d'absorption du cuivre neutre (Cu I) ont disparu et sont remplacées par des raies d'absorption du cuivre ionisé (Cu II).

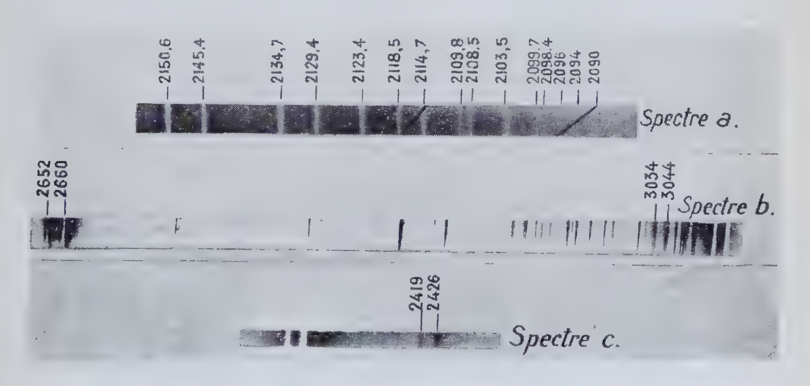



Fig. J. — Spectre de l'aluminium dans une atmosphère d'azote.

*a*) Série (P — D) d'Al I en absorption.

*b*) et *c*) Doublets interdits d'Al I.

MASSON ET Cie, EDITEURS

cuivre ionisé, observées en absorption et en émission. Il est intéressant de noter que les raies absorbées ne partent pas toujours du niveau fondamental.

Conclusion. — Les spectres ci-dessus montrent que la source d'émission décrite se comporte en quelque sorte comme une étoile miniature. Le centre émet un intense spectre continu et les couches extérieures plus froides qui l'entourent absorbent ce rayonnement. Il n'est pas aisé de déterminer le mécanisme d'excitation et d'ionisation. Il est probable que la diffusion des ions joue le rôle essentiel. Jusqu'ici cette méthode d'excitation de raies d'absorption d'atomes ionisés a été peu utilisée au laboratoire.

**Spectre de l'aluminium dans une atmosphère d'azote comprimé.** — J'ai utilisé un arc jaillissant entre électrodes d'aluminium dans une atmosphère d'azote. La pression de ce gaz variait de 1 à 80 kg/cm² et le courant de 4 à 50 A. En dehors du fond continu on observe surtout les raies de Al I. Le rapport de l'émission à l'absorption varie avec les conditions expérimentales. Pour la pression normale de l'azote et un courant de 10 A, les raies de la série $3p^2P^0$-$ns^2S$ sont en émission sauf pour $n=4$, celles de la série diffuse $3p^2P^0$-$nd^2D$ sont en absorption à partir de $n=5$. Aux pressions élevées, les raies de la série fine sont réabsorbées jusqu'à $n=6$. Les raies sont complexes ; on a une raie d'émission élargie et une raie d'absorption fine au centre (spectre $b$ de la figure J, planche V, doublet 2 562-2 660). Le rapport de l'absorption à l'émission varie avec les conditions de la décharge. Aux fortes pressions ou aux forts courants l'émission normale disparaît alors que le continu prend de l'importance. A la pression atmosphérique et pour un courant d'une dizaine d'ampères, l'absorption peut être suivie jusqu'à 2 090 Å au moins. On observe alors une série de raies en dessous de 2 145 Å qui ne figurent pas dans les tables. Dans ce spectre les intensités des raies ne décroissent pas graduellement quand on passe aux membres supérieurs de la série et les écarts entre les raies de série ne sont pas réguliers. Ces faits indiquent qu'il s'agit de termes supérieurs d'une série anormale difficile à représenter par une formule simple (spectre $a$).

***Transitions interdites.*** — Les spectres montrent également la présence des doublets dégradés dont l'intervalle est de 112 cm⁻¹. Ces doublets peuvent être attribués à des transitions interdites par la règle de sélection pair-impair.

Dans le tableau IV figurent les longueurs d'onde mesurées et calculées ainsi que les transitions correspondantes.

La raie $3p^2P^0_{1/2}$-$5p^2P^0$ existe mais est très faible et difficile à mesurer. Ces doublets apparaissent toujours sur les spectres, quelle que soit

la pression ou le courant. Toutefois, pour des pressions élevées ou de forts courants, ils apparaissent uniquement en absorption.

L'apparition de ces raies interdites est due ici à une transition forcée par le champ intermoléculaire existant dans l'arc.

TABLEAU IV

| Mesuré | Calculé | Transition | Mesuré | Calculé | Transition |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 033,8 | 3 034,04 | $3p^2P^0_{1/2}$-$4p^2P^0_{1/2}$ | (2 307,7) | 2 306,9 | $3p^2P^0_{1/2}$-$6p^2P^0_{1/2}$ |
| — | 3 032,58 | $3p^2P^0_{1/2}$-$4p^2P^0_{3/2}$ | — | 2 306,74 | $3p^2P^0_{1/2}$-$6p^2P^0_{1/2}$ |
| — | 3 044,39 | $3p^2P^0_{3/2}$-$4p^2P^0_{3/2}$ | (2 313,0) | 2 312,88 | $3p^2P^0_{3/2}$-$6p^2P^0_{1/2}$ |
| 3 042,9 | 3 042,92 | $3p^2P^0_{3/2}$-$4p^2P^0_{3/2}$ | — | 12,72 | $3p^2P^0_{3/2}$-$6p^2P^0_{3/2}$ |
| 2 419,4 | 2 419,47 | $3p^2P^0_{1/2}$-$4f^2F^0$ | (2 281,0) | 2 280,8 | $3p^2P^0_{1/2}$-$5f^2F^0$ |
| 2 426,0 | 2 426,05 | $3p^2P^0_{3/2}$-$4f^2F^0$ | — | 2 286,6 | $3p^2P^0_{3/2}$-$5f^2F^0$ |

Ce champ produit également l'élargissement dissymétrique des raies interdites. Les raies du doublet 2 149-26 apparaissent en effet comme de véritables bandes dégradées vers le rouge.

## BIBLIOGRAPHIE


[1] D. R. BATES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **170**, 322.
[2] H. BRINKMAN. — *Thèse Utrecht*, 1937.
[3] J. CABANNES et J. DUFAY. — *C. R.*, 1934, **198**, 306.
[4] J. CABANNES et H. GARRIGUE. — *C. R.*, 1936, **203**, 484.
[5] P. J. CARROL. — *Proc. Irish Acad.*, 1951, A **54**, 369.
[6] D. CHALONGE. — *Ann. Phys.*, 1934, **1**, 123.
[7] W. N COHN. — *Zeit. f. Phys.*, 1931, **70**, 662.
[8] J. CURRY et G. HERZBERG. — *Ann. der Phys.*, 1934, **19**, 800.
[9] G. DEJARDIN. — *J. de Phys.*, 1938, **9**, 142. *S.*
[10] G. DEJARDIN et R. SCHWEGLER. — *Rev. Opt.*, 1934, **10**, 313.
[11] H. B. DORGELS et T. P. K. WASHINGTON. — *Konigl. Acad. Wetensch. Amsterdam*, 1927, **30**, 33.
[12] H. EDELS et J. D. CRAGGS. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1951, A **64**, 174.
[13] W. ELENBAAS. — *Physica*, 1935, **1**, 211.
[14] P. S. EPSTEIN. — *Ann. der Phys.*, 1916, **50**, 489.
[15] M. W. FEAST. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1949, A **62**, 114.
[16] W. FINKELNBURG. — *Zeit. f. Phys.*, 1931, **70**, 375.
[17] R. GANS. — *Ann. der Phys.*, 1921, **66**, 396.

[18] R. H. Garstrang. — *Month. Notices*, 1951, **111**, 115.
[19] A. G. Gaydon et P. W. P. Pearse. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **173**, 37.
[20] H. Gebauer et R. H. v. Traubenberg. — *Zeit. f. Phys.*, 1930, **62**, 289.
[21] H. Griem. — *Zeit. f. Phys.*, 1954, **137**, 280.
[22] M. Hanot. — *Ann. Phys.*, 1927, **8**, 555.
[23] L. Herman et R. Herman. — *Ann. Géophys.*, 1944, **1**, 165.
[24] L. Herman et R. Herman. — *C. R.*, 1949, **229**, 931.
[25] R. Herman. — *J. de Phys.*, 1945, **6**, 33. S.
[26] R. C. Herman. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 220.
[27] J. Holtsmark. — *Ann. der Phys.*, 1919, **58**, 577 ; *Phys. Z.*, 1919, **20**, 162.
[28] J. J. Hopfield. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 160.
[29] M. Hoyaux. — *R. G. E.*, 1951, **60**, 279.
[30] D. E. Inglis et R. Teller. — *Astrophys. J.*, 1939, **90**, 439.
[31] J. Janin. — *Thèse Paris*, 1946.
[32] Johnson. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1924, A **105**, 683.
[33] J. Kaplan. — *Nature London*, 1947, **159**, 673.
[34] G. Kwifte et L. Vegard. — *Geof. Publik. Oslo*, **17**, 1947, 1.
[35] C. Lanczos. — *Zeit. f. Phys.*, 1930, **65**, 431 ; 1931, **68**, 204.
[36] Langstroth. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1934, A **146**, 166 ; 1935, **150**, 371.
[37] M. Laporte. — *J. de Phys.*, 1938, **9**, 228 ; 1945, **6**, 164.
[38] E. Lindholm. — *Arkif f. Matematik, Astronomi och Fysik*, 1942, **28**, 1.
[39] W. Lochte-Holtgreven et G. H. Dieke. — *Ann. der Phys.*, 1929, **3**, 937.
[40] W. Lochte-Holtgreven et W. Nissen. — *Zeit. f. Phys.*, 1953, **133**, 124.
[41] H. A. Lorentz. — *Proc. Amsterdam Acad.*, 1906, **8**, 591.
[42] Mc Callum. — *Nature London*, 1932, **130**, 810.
[43] Mc Lennan. — *Trans. Roy. Inst. Canada*, 1951, **18**, 5.
[44] D. H. Menzel et C. L. Pekeris. — *Monthly Notices*, 1936, **96**, 77.
[45] J. Millon et L. Herman. — *C. R.*, 1944, **218**, 152.
[46] H. E. Moses et T. Y. Wu. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 109.
[47] H. Muraour. — *C. R.*, 1949, **228**, 1582.
[48] H. Muraour, J. Romand et B. Vodar. — *J. de Phys.*, 1947, **8**, 161.
[49] S. M. Naude. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1932, A **136**, 114.
[50] R. W. Nicholls. — *Nature London*, 1947, **159**, 673.
[51] M. Nicolet. — *Mém. Inst. Roy. Météo. Belgique*, 1943, **19**.
[52] L. S. Ornstein. — *Physica*, 1936, **3**, 561.
[53] F. Paschen. — *Zeit. f. Phys.*, 1930, **65**, 1.
[54] M. E. Pillow. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1949, A **62**, 237 ; 1951, **64**, 772.
[55] G. H. Reman. — *Thèse Utrecht*, 1937.
[56] N. D. Sayers. — *Thèse Belfast*, 1948.
[57] W. Schottky. — *Phys. Z.*, 1924, **25**, 324.
[58] E. Schrödinger. — *Ann. der Phys.*, 1926, **80**, 457.
[59] P. Schultz. — *Ann. der Phys.*, 1947, **6**, 198.
[60] J. Stark. — *Ann. der Phys.*, 1914, **43**, 965.
[61] M. Stobbe. — *Ann. der Phys.*, 1930, **7**, 661.

[62] L. TONKS et I. LANGMUIR. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 877.
[63] A. UNSOLD. — *Viertjhrsch. astr. Gesellsch.*, 1940, **78**, 348.
[64] A. VAN DER ZIEL. — *Physica*, 1934, **1**, 353.
[65] A. VASSY. — *Ann. Phys.*, 1941, **16**, 145.
[66] S. VERWEIJ. — *Thèse Amsterdam*, 1936.
[67] B. VOGEL. — *Ann. der Phys.*, 1942, **41**, 196.
[68] V. WEISSKOPF. — *Zeit. f. Phys.*, 1932, **75**, 287.
[69] O. R. WULF et E. H. MELVIN. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 687.

# ÉTUDE AU SPECTROMÈTRE A DOUBLE FOCALISATION D'ÉLECTRONS DE FAIBLES ÉNERGIES ÉMIS PAR LES SUBSTANCES RADIOACTIVES (1)

Par J.-B. BELLICARD

## INTRODUCTION

La spectrographie magnétique s'est révélée depuis sa découverte (Danysz, Chadwick) comme un moyen précieux d'investigation en physique nucléaire.

Les premiers travaux précis de spectrographie effectués par J. Thibaud ($T_1$) et C. D. Ellis ($E_1$) ont montré la qualité des renseignements que l'on pouvait obtenir ainsi sur les niveaux énergétiques des noyaux, soit par l'étude des spectres de conversion interne, soit par l'enregistrement des spectres de photo-électrons produits par les rayonnements $\gamma$.

La complexité des spectres présentés par les radio-éléments naturels et leur petit nombre n'apportaient que des éléments de contrôle insuffisants aux théoriciens. Il a fallu attendre le développement des méthodes de production des radio-éléments artificiels pour confirmer l'importance des résultats apportés par la spectrographie nucléaire et asseoir les théories développées à propos des émissions $\beta$ et $\gamma$ sur des bases expérimentales solides.

La nécessité de disposer d'appareils à très grand pouvoir séparateur s'est vite imposée aux spectroscopistes pour accroître la précision des résultats. L'ancienne méthode de la focalisation semi-circulaire pouvait répondre à cette préoccupation mais elle ne permettait pas la focalisation spatiale ; cet avantage était apporté par les spectromètres à lentille mais leur principe éliminait l'emploi du faisceau électronique central indispensable pourtant pour obtenir un grand pouvoir de résolution.

Le principe de la double focalisation développé par N. Svartholm et K. Siegbahn ($S_1$) combine les avantages de la focalisation spatiale

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 10 décembre 1955.

(grande transmission) à ceux de l'emploi du faisceau central (grand pouvoir de résolution). Svartholm et Siegbahn y sont parvenus à partir d'un champ magnétique inhomogène, de symétrie axiale, dont la loi de variation était choisie pour ajuster simultanément la focalisation axiale et la focalisation radiale.

Les premiers appareils construits sur ce principe ont justifié pratiquement les prévisions théoriques mais pour le domaine des faibles énergies l'emploi d'un circuit magnétique à fer présente divers inconvénients. La conservation de la topographie du champ focalisateur pour de faibles intensités du courant magnétisant ne peut être atteinte que par l'emploi de circuits magnétiques sans fer.

Parallèlement, la mise au point de techniques de préparation de sources de grande activité spécifique déposées sur des supports le moins diffusants possible s'est révélée essentielle pour obtenir un enregistrement fidèle de la forme des spectres explorés.

Nous avons conçu et réalisé un spectromètre à double focalisation et à bobines sans fer. Il a été utilisé pour l'étude d'électrons de basses énergies, notamment les électrons de conversion du $^{57}Co$, les électrons Auger-K du $^{65}Zn$ et du $^{57}Co$ et les électrons Auger-L du dépôt actif du thorium. L'influence du back-scattering sur la forme des spectres a fait l'objet d'une étude particulière.

# CHAPITRE PREMIER

## Les perturbations du cortège électronique accompagnant les phénomènes radioactifs.

**La conversion interne.** — La conversion interne permet d'étudier les niveaux excités des noyaux formés par désintégration $\alpha$ ou $\beta$.

Tant du point de vue expérimental (J. Thibaud : réf. $T_2$) que théorique (Taylor et Mott : réf. $T_4$), il a été démontré que la conversion interne ne résulte pas d'un effet photo-électrique. Il faut considérer que l'énergie d'excitation du noyau est transmise à l'électron par interaction électromagnétique entre les nucléons et le cortège électronique.

La probabilité de transition d'un noyau de son niveau excité à son état fondamental comprend deux termes :

$T_e(i, f)$ probabilité de conversion interne pour un noyau passant de l'état $i$ à l'état $f$.

$T_\gamma(i, f)$ probabilité de transition par émission $\gamma$.

Le rapport de ces deux probabilités constitue le coefficient de conversion interne :

$$\alpha_l \text{ (ou } \beta_l) = \frac{T_e(i, f)}{T_\gamma(i, f)} .$$

$\alpha_l$ ou $\beta_l$ désignant respectivement les coefficients de conversion relatifs à des transitions électriques $E_l$ ou magnétiques $M_l$ d'ordre $l$.

Des expressions théoriques exactes de ces coefficients ont été notamment déterminées par Tralli et Goertzel ($T_3$) par application des méthodes quantiques relativistes de Dirac. Partant de ces expressions Rose et ses collaborateurs ($R_1$) ont établi des tables de coefficients de conversion interne d'où l'on peut extraire par interpolation les coefficients recherchés.

La spectrographie magnétique donnera surtout des renseignements utiles sur les rapports des coefficients de conversion interne dans les différentes couches ou sous-couches électroniques (rapports K/L, $L_I/L_{II}$, etc.).

**L'effet Auger.** — Les vacances dans les couches électroniques produites soit par la capture d'électrons, soit par l'émission d'électrons de conversion peuvent être comblées par des électrons des couches plus externes ; l'énergie résiduelle est alors libérée soit sous la forme d'un quantum X, soit transmise à un électron d'une couche voisine qui est éjecté de l'atome : c'est un électron Auger.

On désignera par électron Auger K ceux qui résultent d'une vacance primaire dans la couche K. Un électron Auger $KL_pL_q$ résulte d'une vacance primaire dans la couche K qui est comblée par un électron $L_p$, l'énergie résiduelle étant transmise à un électron $L_q$ qui est éjecté.

1° Énergie des électrons Auger. — La conservation de l'énergie permet de déduire facilement l'énergie des électrons Auger si l'on considère l'ionisation de l'atome avant et après la transition.

Un électron Auger $KL_pL_q$ aura une énergie :

$$W_{KL_pL_q} = (K)_Z - (L_p)_Z - L_q(L_p)_Z.$$

$(K)_Z$, $(L_p)_Z$ : énergies de liaison dans les couches K et $L_p$ de l'atome Z.

$L_q(L_p)_Z$ énergie de liaison dans la couche $L_q$ de l'atome Z quand il y a une vacance dans la couche $L_p$.

On a peu de données expérimentales sur les énergies de liaison des atomes ionisés : $L_q(L_p)_Z$ pourrait s'obtenir par l'observation des raies satellites K ; toutefois des calculs théoriques effectués par Wolfe ($W_1$) et Kennard ($K_1$) ont permis de les déterminer pour les atomes légers. Les résultats expérimentaux nous montrent que $(L_q)_Z < L_q(L_p) < (L_q)_{Z+1}$ ; on en déduit que l'énergie de liaison de ces électrons peut se rattacher à une variation du nombre atomique Z. C'est ce que Bergström et Hill ($B_1$) ont pensé en écrivant :

$$\Delta Z = \frac{L_p(L_q) - (L_p)_Z}{(L_p)_{Z+1} - (L_p)_Z}.$$

Ainsi :

$$W_{KL_pL_q} = (K - L_q)_Z - (L_p)_{Z+\Delta Z}.$$

La détermination expérimentale de $\Delta Z$ pourra s'effectuer par l'étude des raies Auger.

2° Intensité des raies Auger. — Dans une couche atomique, la fraction $\omega$ du nombre de vacances primaires observées conduisant à l'émission des rayons X est appelée le taux de fluorescence ; de façon similaire, le rendement Auger peut être défini comme la fraction $a$ conduisant à l'émission Auger. Lorsqu'une désintégration est accompagnée d'une émission $\gamma$, le rendement Auger peut être déduit par comparaison de surfaces correspondant à la raie de conversion et aux raies Auger consécutives.

Plusieurs théories de l'émission Auger ont été élaborées ($P_1$, $B_3$, $M_4$) ; seule celle de Hill ($H_1$) a trouvé sa justification dans les résultats expérimentaux. Hill a estimé que l'émission Auger pouvait provenir de la conversion interne des rayons X. Cette hypothèse est justifiée puisque le calcul des coefficients de conversion ne dépend pas du modèle particulier du noyau mais seulement de la nature des électrons atomiques qui réagissent avec le champ de radiation.

# CHAPITRE II

## Réalisation d'un spectromètre β à double focalisation et à bobines sans fer.

### I. Propriétés optiques d'un champ magnétique à symétrie de révolution et à plan de symétrie.

Un champ magnétique à symétrie de révolution présente des propriétés de focalisation axiale et radiale. Si la configuration du champ présente un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe de révolution, des électrons de quantité de mouvement $m\overrightarrow{V}$ pourront décrire dans ce plan des trajectoires stationnaires par rapport aux variables $r$ et $z$ ; ces trajectoires seront des cercles centrés sur l'axe, leur rayon $\rho$ est lié à la quantité de mouvement par $\rho H = \frac{-mV}{e}$.

V : vitesse tangente à la trajectoire stationnaire.

Si l'on considère sur l'une de ces trajectoires stationnaires une source d'électrons monocinétiques de vitesse V ils pourront être repérés individuellement par les angles $\gamma$ et $\varphi$.

$\gamma$ : angle de la vitesse initiale V avec la tangente à la trajectoire stationnaire.

$\varphi$ : angle de la projection de V sur le plan de symétrie avec la direction radiale OR.

Un faisceau d'électrons caractérisés par de faibles valeurs de l'angle $\gamma$ rencontrera à nouveau le plan de symétrie après une rotation $\Phi_z$ et le cylindre $\rho = r_0$ après une rotation $\Phi_r$.

L'étude des petits mouvements au voisinage de la trajectoire stationnaire permet d'obtenir l'expression analytique des angles de focalisation en fonction de la composante axiale du champ magnétique $H(r_0)$ et de sa dérivée.

$$\Phi_r = \pi\left[1 + r_0 \frac{H'(r_0)}{H(r_0)}\right]^{-1/2} \qquad \Phi_z = \pi\left[- r_0 \frac{H'(r_0)}{H(r_0)}\right]^{-1/2}.$$

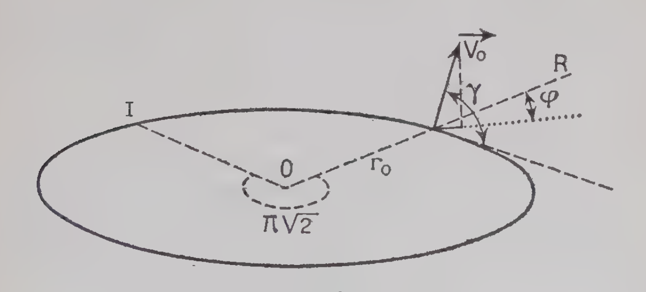



Fig. 1. — Définition des angles $\gamma$ et $\varphi$.

La focalisation axiale ne sera obtenue que si $H(r)$ est une fonction décroissante de $r$ ; la focalisation radiale sera atteinte si $H(r)$ décroît moins rapidement que $r^{-1}$ ; ces conditions avaient déjà été soulignées par Kerst et Serber pour l'étude de la stabilité des trajectoires électroniques du bétatron ($K_3$).

Ces angles de focalisation sont liés par une relation très simple :

$$\frac{1}{\Phi_r^2} + \frac{1}{\Phi_z^2} = \frac{1}{\pi^2}.$$

N. Svartholm et K. Siegbahn ($S_1$) ont remarqué que les deux angles de focalisation pouvaient être rendus égaux pourvu que l'on ait :

$$\frac{H'(r_0)}{H(r_0)} = -\frac{1}{2r_0}. \qquad \text{(A)}$$

L'angle de focalisation unique prend alors la valeur $\Phi_r = \Phi_z = \pi\sqrt{2}$. Si la condition A est réalisée, le champ magnétique présente les propriétés d'un système de Gauss dont l'axe optique serait un cercle de rayon $r_0$. L'image d'un objet donné par ce système se formerait dans un plan

méridien faisant un angle de $\pi\sqrt{2}$ avec le plan objet, elle serait de grandeur égale et renversée.

La variation de la composante axiale du champ magnétique, au voisinage de la trajectoire stationnaire, peut être précisée si l'on examine son développement suivant les puissances de $(r - r_0)$, il peut s'écrire :

$$H(r) = H_0(1 + \alpha_1(r - r_0) + \alpha_2(r - r_0)^2 + \alpha_3(r - r_0)^3 + \ldots).$$

Seule la valeur de $\alpha_1$ nous est imposée par la condition A, les autres coefficients du développement sont à notre disposition. Dans la mesure où nous nous limiterons aux approximations du deuxième ordre, on verra que le coefficient $\alpha_2$ règle la définition de l'image optique du système.

Si la condition A est réalisée non seulement sur la trajectoire stationnaire, mais de part et d'autre dans le plan de symétrie, elle peut conduire par intégration à une loi de variation du champ de la forme $H(r) = Kr^{-1/2}$ valable dans cette zone.

***Formation de l'image optique d'une source ponctuelle dans un spectromètre à double focalisation.*** — Nous rappellerons que les qualités d'un spectrographe sont caractérisées par les pouvoirs de résolution qu'il permet d'atteindre dans des conditions expérimentales déterminées. Le pouvoir de résolution est la largeur relative prise à mi-hauteur d'une raie formée par un faisceau d'électrons monocinétiques.

L'étude des aberrations permet d'établir la contribution des différents facteurs entrant dans le pouvoir de résolution : dispersion de l'appareil, ouverture du faisceau, dimensions de la source et d'en assurer l'équilibre pour obtenir le meilleur pouvoir de résolution pour une ouverture donnée.

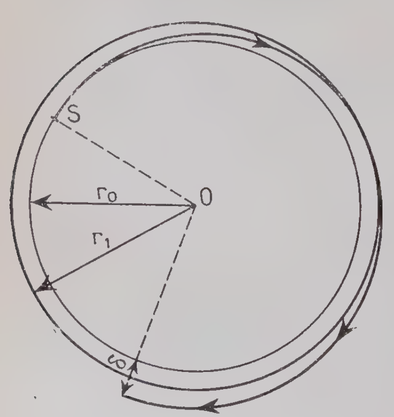


Fig. 2. — Définition de la dispersion.

1° La dispersion précise le déplacement $\delta$ de l'image qui résulterait d'une variation $\Delta(mV)$ de la quantité de mouvement des électrons émis par la source. — La dispersion s'exprime en valeur relative et peut s'assimiler aux aberrations chromatiques des instruments d'optique. Elle se calcule simplement en employant la loi de variation du champ déjà définie :

$$H(r) = Kr^{-1/2} \quad \text{(B)}$$

$$\frac{\Delta(mV)}{mV} = \frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta H}{H}.$$

Selon (B) :

$$\frac{\Delta H}{H} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta r}{r}.$$

$$\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = \frac{1}{2}\frac{\Delta r}{r}. \qquad \Delta r = r - r_0$$

La variation $\Delta V$ de $V$ entraîne une variation $\Delta r$ du rayon de l'axe optique. Si l'on examine la figure 2, on voit que dans le plan médian un électron de vitesse $V_1 = V_0 + \Delta V$ a son image sur un cercle de rayon $r_0 + 2\Delta r = r_0 + \delta$ :

$$\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = \frac{1}{4}\cdot\frac{\delta}{r}.$$

Pour un champ uniforme on avait seulement $\delta = 2r_0\frac{\Delta V}{V}$, la dispersion était deux fois moins importante.

2° Défauts de l'image : ils résultent surtout des aberrations de sphéricité inhérentes au système optique adopté et de l'astigmatisme apporté par les conditions de fonctionnement des appareils.

*a*) Les aberrations de sphéricité peuvent être déterminées aisément si l'on connaît les trajectoires électroniques. M. Svartholm et P. Hubert ($S_3$, $H_3$) ont déterminé par approximations successives les trajectoires voisines de la trajectoire stationnaire. Nous ne reproduirons pas leurs calculs mais nous en déduirons les coordonnées réduites $\rho$ et $\zeta$ sur le plan méridien image du point d'impact d'un électron dont la vitesse initiale est définie par les angles $\gamma$ et $\varphi$ :

$$\frac{r - r_0}{r_0} = \frac{\rho}{r_0} = -\frac{2}{3}[(8\alpha_2 - 1)\gamma^2\cos^2\varphi + (3 - 8\alpha_2)\gamma^2\sin^2\varphi].$$

$$\frac{\zeta}{r_0} = -\frac{2}{3}[3 - 8\alpha_2]\gamma^2\sin 2\varphi.$$

Ces coordonnées dépendent essentiellement du coefficient $\alpha_2$ que nous avons rencontré dans le développement de la composante axiale du champ magnétique. Il en sera de même des aberrations.

Si $\alpha_2 = \frac{3}{8}$, à une approximation du deuxième ordre près, nous n'avons pas d'aberration axiale, la valeur donnée à ce coefficient correspond à celle trouvée dans le développement d'une fonction $H(r) = Kr^{-1/2}$ ; on a donc intérêt à utiliser cette loi de variation du champ si l'on veut conserver dans un appareil le maximum de luminosité en ouvrant le faisceau axialement le plus possible.

Nous avons pu déterminer les contours des images formées par les électrons émis par une source ponctuelle et transmis par un diaphragme rectangulaire pour quelques valeurs caractéristiques de $\alpha_2$.

La figure 3 représente les contours obtenus ; les lettres indiquent les

points correspondants du bord du diaphragme rectangulaire limitant le faisceau et porté sur la gauche de la figure.

Pour une loi de variation du champ $H(r) = Kr^{-1/2}$, l'image se réduit à un segment de droite de longueur $\overline{OS} = -\frac{4}{3}\gamma^2 \cos^2 \varphi$.

Pour $\alpha_2 = +1/8$, on voit que l'on obtient une tache d'aberration de

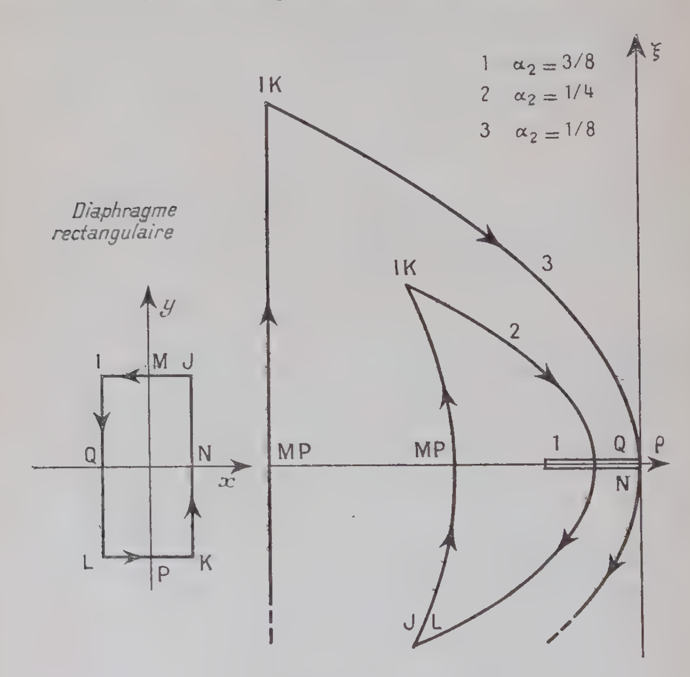



Fig. 3. — Contours de l'image d'une source ponctuelle transmise par diaphragme rectangulaire.

dimensions importantes. L'emploi de ce champ avait été préconisé par Schull et Dennison ($S_4$) pour essayer d'obtenir une focalisation radiale meilleure que celle obtenue pour $\alpha_2 = 3/8$. Ce résultat peut être effectivement atteint avec un diaphragme circulaire, mais au prix d'une perte appréciable de luminosité.

On a également figuré le contour d'image pour $\alpha_2 = 1/4$, valeur intermédiaire des deux précédentes.

Ces contours une fois déterminés, il faut définir l'éclairement I de l'image pour une source ponctuelle émettant N électrons/stérad/sec, c'est-à-dire le rapport d'un élément d'angle solide déterminé du faisceau à l'élément de surface de l'image correspondant. On a en somme à définir le rapport de deux éléments de surface qui se correspondent

par transformation de coordonnées. A l'élément $\gamma d\gamma d\varphi$ de l'angle solide correspond un élément $\frac{d\rho d\zeta}{r_0^2}$ de l'image :

$$\frac{d\rho d\zeta}{r_0^2} = | \Delta(\gamma, \varphi) | d\varphi d\gamma.$$

$\Delta(\gamma, \varphi)$ est le jacobien des fonctions $\frac{\rho}{r_0}$ et $\frac{\zeta}{r_0}$ exprimées en fonction de $\gamma$ et $\varphi$.

L'expression de I peut s'établir facilement :

$$I = \frac{N\gamma}{\Delta(\gamma, \varphi)} = \frac{N}{4r_0^2(A \sin^2 \varphi - B \cos^2 \varphi)}.$$

On peut repasser aux coordonnées réduites $\rho$ et $\zeta$ :

$$I = \frac{N}{4r_0\sqrt{B^2\rho^2 - AB\zeta^2}}.$$

En intégrant cette expression par rapport à $\zeta$ entre les limites de la tache d'aberration, on obtiendrait le nombre d'électrons pénétrant par une fente de largeur $d\rho$ d'abscisse $\rho$. Le nombre obtenu serait une fonction de $\rho$ représentant l'intensité d'une ligne de focalisation enregistrée au moyen d'un compteur G.-M. dont l'ouverture serait la fente ainsi définie.

*b*) L'absence de stigmatisme peut provenir d'une déformation du champ affectant le coefficient $\alpha_1$. Cette déformation se rencontre surtout dans les appareils à noyau de fer en raison de la rémanence ; par ailleurs l'influence du champ magnétique terrestre n'est plus négligeable aux faibles énergies et modifie la topographie du champ de façon appréciable. Cette déformation se traduit par un variation $\varepsilon$ du coefficient $\alpha_1$.

Si $\alpha_1 = -\frac{1}{2}(1 + \varepsilon)$, la trajectoire d'un électron lancé dans le plan de symétrie du champ est déterminée par :

$$r - r_0 = r_0\gamma_1\left(\frac{1+\varepsilon}{2}\right)^{1/2} \sin \Phi\left(\frac{1+\varepsilon}{2}\right)^{1/2}.$$

Dans le plan méridien image $\Phi = \pi\sqrt{2}$ on obtient :

$$r - r_0 = -\frac{r_0\gamma_1\varepsilon\pi}{\sqrt{2}},$$

ce qui signifie que la largeur d'astigmatisme $\delta_{as}$ peut atteindre la valeur :

$$\delta_{as} = r_0\gamma_1\varepsilon\pi\sqrt{2}.$$

La forme de cette égalité montre que la tache résultant d'un défaut de stigmatisme a un éclairement sensiblement uniforme.

***Analyse des formes théoriques de raie enregistrées par un spectromètre à double focalisation.*** — Dans l'exposé qui suivra, nous considérons que le champ magnétique assure non seulement une double focalisation par la condition $A\left(\alpha_1 = -\frac{1}{2}\right)$ mais que la variation de sa composante axiale dans le plan de symétrie obéit à la loi $H(r) = Kr^{-1/2}$. Ces deux conditions ont été réalisées dans l'appareil que nous avons construit parce que nous désirions non seulement nous assurer de la double focalisation mais garder l'avantage d'une bonne focalisation axiale pour accroître la luminosité de l'appareil.

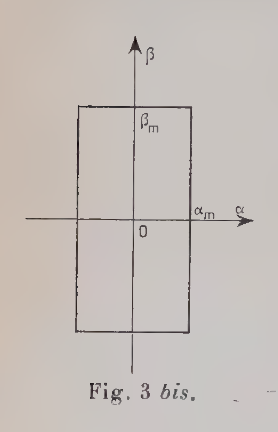


Fig. 3 *bis*.

Considérons une source ponctuelle émettant $N^0$ électrons/stérad/sec, le faisceau étant limité par un diaphragme rectangulaire que l'on explore suivant les paramètres α et β.

$N = 4\alpha_m\beta_m N^0$ électrons seront transmis par le diaphragme.

La tache d'aberration radiale pour une ouverture $2\alpha$ atteint une dimension $\rho = -\frac{4}{3} r_0\alpha^2$.

A $d\rho = -\frac{8}{3} r_0\alpha d\alpha$ correspond $dN = 4\beta_m N_0 d\alpha$ électrons et la répartition d'éclairement de la tache d'aberration qui en découle est :

$$\frac{dN}{d\rho} = -\frac{3}{2}\frac{\beta_m}{r_0\alpha} = -N_0\beta_m\sqrt{-\frac{3}{r_0\rho}}.$$

Analyse des formes de raies enregistrées par la méthode photographique. — On peut maintenant analyser complètement le cas d'une source étendue de largeur $2s$ de longueur $l$ émettant $n$ électrons. cm²/stérad/sec.

Si l'on considère en $y$ un élément $dy$ de cette source, il donne lieu à une répartition d'intensité dans le plan image :

$$\frac{d^2N}{d\rho dy} = -n\beta l\sqrt{-\frac{3}{r_0(\rho+y)}}.$$

Pour avoir l'intensité recueillie dans l'élément $d\rho$ situé en $\rho$ il faut intégrer $\frac{d^2N}{d\rho dy}$ sur la portion de source qui contribue à la formation de l'image en $\rho$. On voit facilement que l'image s'étendra entre des valeurs de $\rho$ comprises entre des valeurs $\rho = +s$ et $\rho = a - s$.

Les limites de l'intégration effectuée sur $y$ seront différentes suivant que $|a| < 2s$ ou $|a| > 2s$ ; on traitera séparément ces deux cas.

1° $|a| < 2s$. — On posera :

$$\frac{d^2N}{d\rho dy} = -\frac{\beta l\sqrt{3}}{\sqrt{r_0}}(-\rho - y)^{-1/2}dy = K(-\rho - y)^{-1/2}dy.$$

Les expressions de l'intensité $\frac{dN}{d\rho}$ sont portées dans le tableau ; elles diffèrent suivant l'intervalle $\Delta\rho$ considéré.

| $\rho$ | $a - s < \rho < -s$ | $-s < \rho < a + s$ | $a + s < \rho < s$ |
|---|---|---|---|
| $I = \frac{dN}{d\rho}$ | $2K[(-a)^{1/2} - (-\rho - s)^{1/2}]$ | $2K(-a)^{1/2}$ | $2K(s - \rho)^{1/2}$ |

L'examen de l'intensité répartie montre l'existence d'une zone centrale d'intensité uniforme que l'on peut éviter en faisant $|a| = 2s$.

2° $|a| > 2s$. — On doit également distinguer dans l'image formée trois zones où les intensités portées dans le tableau ci-dessous sont différentes :

| $\rho$ | $a - s < \rho < s + a$ | $s + a < \rho < -s$ | $-s < \rho < s$ |
|---|---|---|---|
| $I = \frac{dN}{d\rho}$ | $2K[(-a)^{1/2} - (-\rho - s)^{1/2}]$ | $2K[(s - \rho)^{1/2} - (-\rho - s)^{1/2}]$ | $2K(s - \rho)^{1/2}$ |

Les intensités ainsi définies seraient celles que l'on rencontrerait si les raies étaient enregistrées photographiquement. Dans la pratique nous rejetterons le cas $|a| > 2s$ puisque l'on peut utiliser une source plus large donc plus intense sans diminuer sensiblement le pouvoir séparateur.

La zone d'intensité uniforme rencontrée pour $|a| < 2s$ peut nuire au pouvoir séparateur, il convient de la supprimer en ouvrant le faisceau jusqu'à sa disparition. On est ainsi amené à adopter pratiquement le cas $|a| = 2s$. Le graphique $4a$ représente le profil de raie obtenu dans ce cas particulier.

L'examen de la forme de raie obtenue pour $|a| = 2s$ permet d'évaluer un pouvoir séparateur théorique si l'on se rapporte à la largeur prise à mi-hauteur de la raie. On obtient ainsi :

$$\left[\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H}\right]_{Th} = \frac{1}{2}\frac{s}{r_0}.$$

Enregistrement d'une raie au compteur. — Dans ce cas, on fait défiler la raie sur la fente du compteur, il revient au même de faire défiler une fente devant la raie et d'intégrer chaque fois la somme des intensités reçues. C'est ce que nous avons fait pour un compteur dont la fente a une largeur $2e = 2s$ ; nous avons pu mener l'intégration directement et obtenir point par point la forme de la raie enregistrée par ce compteur.

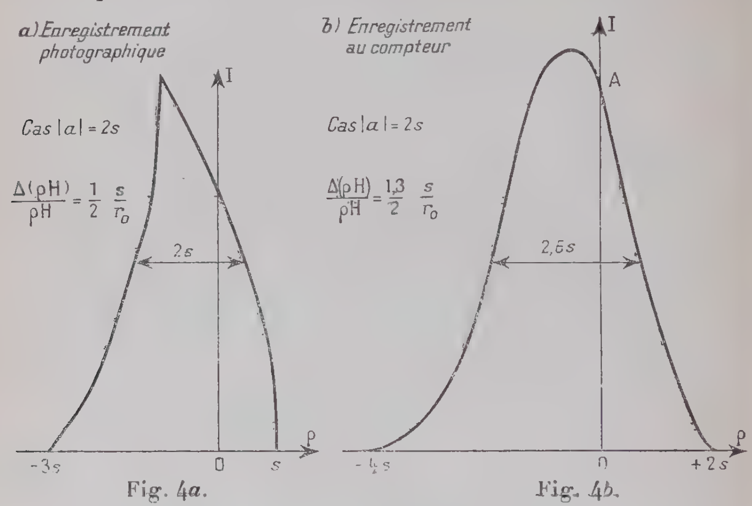



Fig. 4a. Fig. 4b.

Fig. 4. — Forme théorique des raies.

La figure 4b représente la forme d'une raie enregistrée ainsi ; sa largeur à mi-hauteur qui est de 2,6s correspond à un pouvoir séparateur théorique :

$$\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = \frac{1,3}{2} \frac{s}{r_0}.$$

Nous verrons que cette valeur conduit à des résultats proches de ceux apportés par l'expérience.

## II. Réalisation d'un spectromètre β à plan de symétrie et double focalisation réalisé au moyen de bobines sans fer.

Les avantages de la double focalisation que nous avons établis précédemment ont été retenus pour la construction de nombreux spectromètres β ; les réalisateurs ont employé un circuit magnétique à fer et s'assuraient la topographie de champ désirée en donnant aux pièces polaires des formes convenables ($H_2$, $K_2$).

Ces appareils présentent tous un grave inconvénient. Pour de grands

rayons de la trajectoire électronique moyenne et pour des électrons de faibles énergies, l'intensité du champ magnétique est petite et la topographie du champ se modifie quand on fait varier le courant magnétisant en raison de la rémanence du fer. Les propriétés de focalisation de l'appareil sont non seulement modifiées mais il n'y a plus proportionnalité entre le courant circulant dans les bobines et le champ ; un dispositif de mesure doit permettre de contrôler constamment l'intensité de ce dernier.

Ces inconvénients sont complètement éliminés si l'on emploie un circuit magnétique constitué par des bobines sans fer. Le champ est alors proportionnel à l'intensité du courant ; les seules corrections à apporter sont celles dues au champ terrestre s'il n'est pas compensé et à la dilatation thermique des bobines.

Nous avons entrepris la réalisation d'un tel appareil à l'Institut de Physique atomique de Lyon.

### *Réalisation du champ magnétique.*

a) *Courants supposés filiformes.* — Le champ devant présenter un plan de symétrie nous n'utiliserons que des couples de bobines symétriques par rapport à ce plan. L'étude précédente nous a montré qu'il y avait intérêt à ce que la condition $B(H\sqrt{r} = C^{te})$ soit satisfaite dans le plan de symétrie au voisinage de la trajectoire électronique moyenne ; les couples de bobines seront donc choisis de façon à ce que cette condition soit respectée de façon précise. On désignera par R le rayon d'une bobine assimilée d'abord à un courant filiforme, par $l$ sa distance au plan médian, on est conduit à calculer la composante axiale du champ créé par le courant circulaire en fonction des paramètres :

$$\alpha = \frac{r}{R} \qquad \text{et} \qquad \zeta = \frac{l}{R} \qquad H = \frac{i}{R} f(\alpha, \zeta).$$

Nous avons tenté d'effectuer ce calcul de différentes manières ($M_5$), l'expression la plus pratique pour effectuer des calculs numériques a été la suivante :

$$(I) \qquad f(\alpha, \zeta) = \frac{2}{\sqrt{(1+\alpha)^2 + \zeta^2}} \left[ F_1(\theta) + \frac{1 - \alpha^2 - \zeta^2}{(1+\alpha)^2 + \zeta^2} E_1(\theta) \right].$$

$F_1$ et $E_1$ désignant les intégrales elliptiques complètes de 1<sup>re</sup> et de 2<sup>e</sup> espèce correspondant à l'expression suivante de l'angle modulaire $\theta$ :

$$\sin \theta = \frac{4\alpha}{(1+\alpha)^2 + \zeta^2}.$$

En partant de l'expression (1), nous avons effectué les calculs dans le domaine :

$$0 \leqslant \alpha \leqslant 1{,}3 \qquad 0 \leqslant \zeta \leqslant 1{,}2.$$

Pour choisir les associations de bobines ($M_6$, $M_8$), il est commode de tracer le réseau $f\sqrt{\alpha}$ (fig. 5) en fonction de $\alpha$ et de $\zeta$. Un seul couple de bobines pourrait donner la solution du problème si l'on voulait se

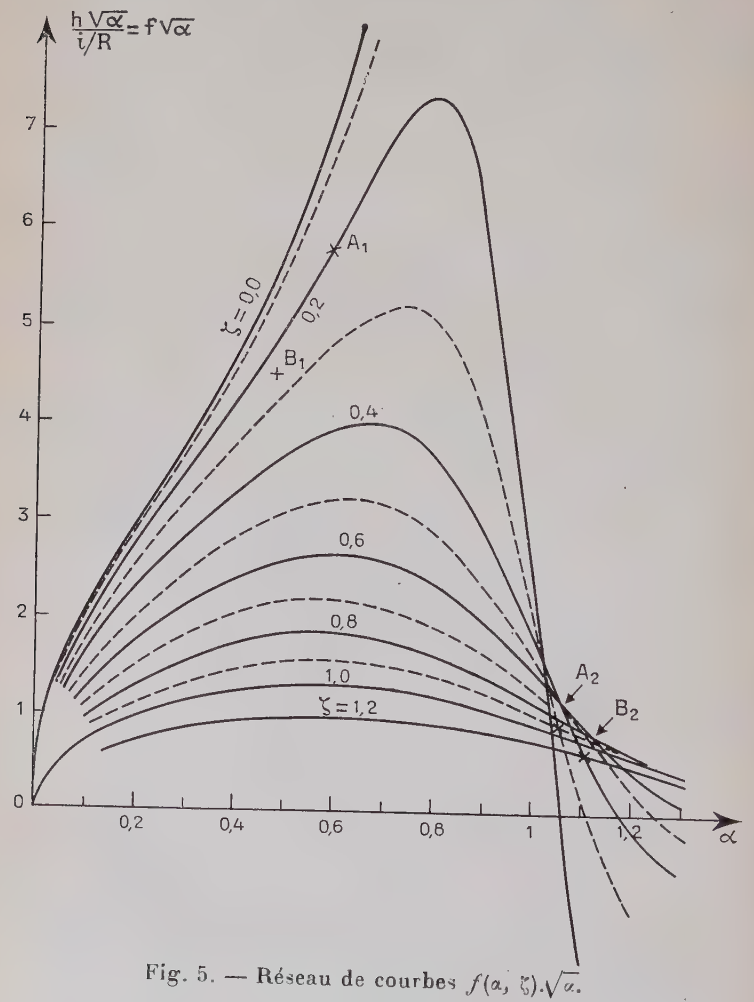



Fig. 5. — Réseau de courbes $f(\alpha, \zeta).\sqrt{\alpha}$.

contenter d'un appareil de faible luminosité ; il faudrait se placer au sommet de l'une des courbes du réseau. On voit que la condition B serait d'autant mieux satisfaite que la valeur de $\zeta$ serait plus élevée mais la faible intensité du champ qui en résulterait obligerait à prendre des bobines de forte section.

Si l'on veut que la condition B soit réalisée dans un domaine plus étendu, on doit associer au moins deux couples de bobines dont les « points de fonctionnement » sont choisis dans les régions où la fonction $f\sqrt{\alpha}$ présente des pentes opposées et des courbures autant que possible faibles et opposées.

Le calcul a été conduit de la manière suivante : désignant par 1 et 2 les 2 couples de bobines, on choisit un ensemble de valeurs $\alpha_1^0\zeta_1^0$ ; $\alpha_2^0\zeta_2^0$ pour la trajectoire électronique moyenne de rayon $r_0$. Les rayons des bobines sont donc : $R_1 = \frac{r_0}{\alpha_1^0}$, $R_2 = \frac{r_0}{\alpha_2}$, leurs distances au plan médian sont : $l_1 = \zeta_1^0 R_1$, $l_2 = \zeta_2^0 R_2$.

Un point quelconque du plan médian situé à la distance $r$ de l'axe correspond aux valeurs suivantes des paramètres :

$$\alpha_1 = \frac{r}{R_1} = \frac{\alpha_1^0}{r_0} r \qquad \zeta_1 = \frac{l_1}{R_1} = \zeta_1^0 \qquad \alpha_2 = \frac{r}{R_2} = \frac{\alpha_2^0}{r_0} r \qquad \zeta_2 = \frac{l_2}{R_2} = \zeta_2^0.$$

Le champ magnétique en ce point est donc :

$$H = \frac{n_1 i_1}{R_1}\left[f(\alpha_1, \zeta_1) + \frac{n_2 i_2}{n_1 i_1}\frac{R_1}{R_2} f(\alpha_2, \zeta_2)\right].$$

Le rapport $\frac{n_2 i_2}{n_1 i_1}$ du nombre d'ampères-tours est ajusté de façon à avoir :

$$H(r')\sqrt{r'} = H(r'')\sqrt{r''} \quad \text{pour} \quad r' = 1{,}1 r_0 \qquad r'' = 0{,}9 r_0.$$

On calcule ensuite H pour diverses valeurs de $r$ entre $0{,}7 r_0$ et $1{,}3 r_0$ et l'on trace la courbe représentant $H\sqrt{r}$. Par tâtonnements systématiques nous sommes parvenus à un certain nombre de solutions satisfaisantes, nous avons retenu les 2 suivantes pour la construction du spectrographe :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| A : | $\alpha_1^0 = 0{,}6$ | $\zeta_1^0 = 0{,}2$ | $\alpha_2^0 = 1{,}05$ | $\zeta_2^0 = 0{,}9$ | $\frac{n_2 i_2}{n_1 i_1} = 1{,}813$ |
| B : | $\alpha_1^0 = 0{,}51$ | $\zeta_1^0 = 0{,}25$ | $\alpha_2^0 = 1{,}1$ | $\zeta_2^0 = 1{,}2$ | $\frac{n_2 i_2}{n_1 i_1} = 2{,}035$ |

b) *Corrections dues à l'emploi de bobines.* — L'emploi des formules précédentes peut permettre de conduire rigoureusement le calcul du champ d'une bobine circulaire de section quelconque mais il en résulterait des calculs longs et fastidieux. Il est plus simple de comparer le développement en série du potentiel magnétique d'une telle bobine le long de son axe (obtenu par intégration) à celui d'un courant filiforme convenablement choisi. Ce calcul a été effectué par Lyle ($L_1$). Il en résulte qu'une bobine de rayon moyen R, de section carrée, de côté $a$, comprenant $n$ tours de fil parcourus par un courant $i$ est équivalente à un courant circulaire filiforme de rayon :

$R_m = R\left(1 + \frac{a^2}{24R^2}\right)$ parcouru par un courant $n.i$. D'autre part, une bobine aplatie de $n$ tours ($b > a$) (fig. 6) peut être remplacée par deux fils coplanaires coaxiaux parcourus chacun par $1/2\ n.\ i$ et dont les rayons sont $R' = R_m - \delta$ et $R'' = R_m + \delta$ avec :

$$\text{(II)} \qquad R_m = R\left(1 + \frac{a^2}{24R^2}\right) \qquad \text{et} \qquad \delta^2 = \frac{b^2 - a^2}{12}.$$

Dans la position 1, des bobines de section carrée sont utilisables et

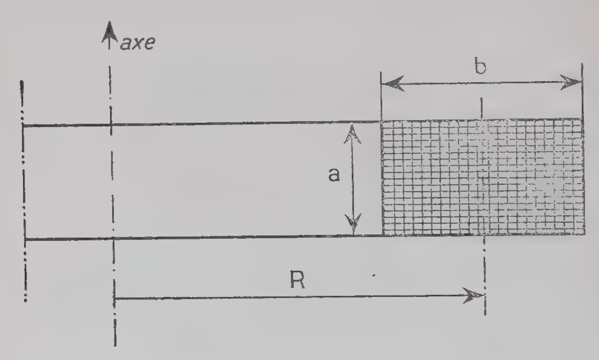



Fig. 6.

la correction de Lyle devient négligeable. Par exemple pour la bobine $A_1$($R = 35$ cm, $a = 3{,}5$ cm) nous avons $\Delta R = R_m - R = 0{,}015$ cm.

Dans la position 2, par contre, le rapprochement des bobines $A_2$ et $B_2$ nous oblige à prendre des bobines aplaties ; les corrections qui ont résulté des formules de Lyle (II) nous ont obligé à modifier légèrement les rapports $\frac{n_2 i_2}{n_1 i_1}$ établis pour des courants filiformes.

La figure 7 représente une coupe du spectromètre où les dispositions définitives des bobines sont représentées. On y distingue également la coupe de la cuve à vide et la figuration de la boîte de compteur et du porte-source. Les huit bobines répondent aux spécifications du tableau I ci-dessous, elles sont toutes montées en séries, le rapport $\frac{n_2 i_2}{n_1 i_1}$ devient donc $\frac{n_2}{n_1}$ et se trouve ainsi fixé définitivement assurant la conservation rigoureuse de la topographie du champ quand l'intensité varie.

La figure 8 représente en fonction de $\frac{r}{r}$ les variations de $H\sqrt{r}$ dans

Fig. 7. — Coupe du spectromètre.

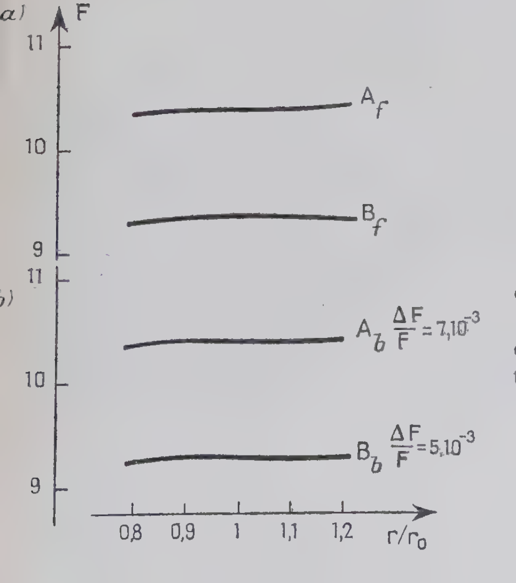



Fig. 8. — Variation de la fonction $F\left(\frac{r}{r_0}\right)$ :

*a*) pour les associations de courants $A_f$ et $B_f$;

*b*) pour les associations de bobines correspondantes.

TABLEAU I

*Tableau des bobines.*

($r_0$ = rayon de la trajectoire électronique moyenne = 21 cm).

| Bobine | Rayon moyen R (cm) | Distance au plan médian $l$ (cm) | $\alpha^o$ | $\zeta^o$ | Section de la gorge $a \times b$ (cm) | Nombre de tours | Composition | Observations |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1A'_1$ . . . . | 35 | 7 | 0,60 | 0,20 | 3,5 × 3,5 | 4 650 | 62 couches de 75 spires | |
| $A_2A'_2$ . . . . | 20 | 18 | 1,05 | 0,90 | 4,1 × 5,3 | 8 510 | 71 » 88 » | $\frac{n_2}{n_1} = 1{,}830$ |
| | | | | | | | 26 » 87 » | |
| $B_1B'_1$ . . . . | 41,2 | 10,3 | 0,51 | 0,25 | 4,0 × 4,0 | 6 080 | 45 » 86 » | |
| | | | | | | | 26 » 85 » | $\frac{n_2}{n_1} = 2{,}072$ |
| $B_2B'_2$ . . . . | 19,1 | 22,9 | 1,10 | 1,20 | 3,3 × 9,9 | 12 600 | 180 » 70 » | |

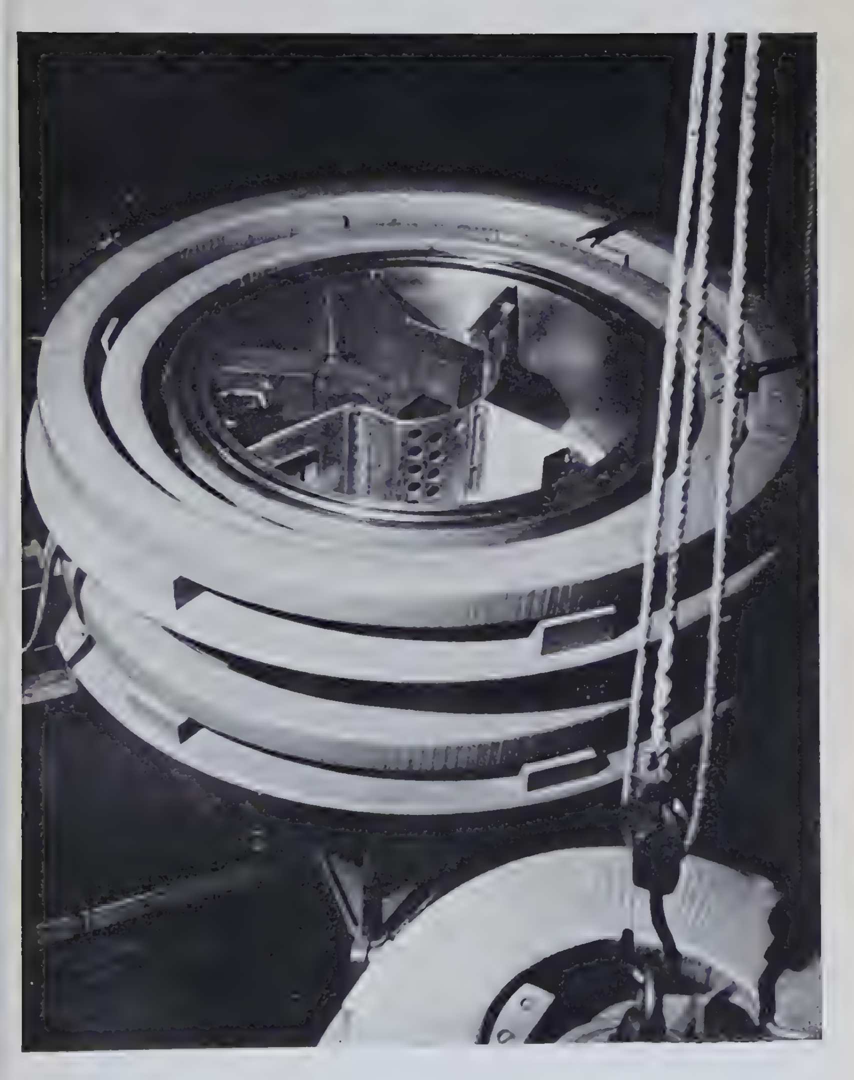


Fig. 9. — Vue du spectromètre.
Le couvercle portant les bobines $A_2$ et $B_2$ est visible au bas de la photo.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

le plan médian pour les courants filiformes indiqués en ($a$) puis pour les bobines définitives. On a porté en ordonnée pour chaque combinaison A ou B la quantité $F = \frac{H\sqrt{\frac{r_0}{r}}}{n_1 i_1 / R_1}$ ; les maximums des variations relatives $\frac{\Delta F}{F}$ pour une zone correspondant à l'ouverture maximum du faisceau ($0{,}8 r_0 < r < 1{,}2 r_0$) sont indiqués en regard des courbes correspondant aux associations de courants ou de bobines A et B.

***Construction du spectromètre.*** — *Réalisation pratique et alimentation des bobines.* — La puissance dissipée dans les bobines nous a permis de fixer notre choix pour l'alimentation et la section du fil. Pour une section donnée des gorges on a le même résultat en faisant varier simultanément en sens inverse la section du fil et le nombre de tours. La puissance dissipée par effet Joule reste la même, seules changent l'intensité du courant et la tension aux bornes. La puissance nécessaire étant assez élevée nous avons dû renoncer à l'emploi d'une batterie d'accumulateurs. Ne disposant pas d'un groupe convertisseur basse tension, nous avons trouvé plus simple d'utiliser un redresseur haute tension destiné aux anciens radars métriques (type R. A. 38) et pouvant débiter jusqu'à 0,5 A sous 16 000 V. L'intensité maximum étant ainsi fixée et la puissance maximum étant fixée d'autre part par la dissipation thermique superficielle des bobines, la section du fil et le nombre de tours s'en déduisaient après quelques tâtonnements.

Les bobines sont en fil de cuivre de 0,4 mm de diamètre isolé à l'émail. La longueur totale du fil est d'environ 104 km et le poids total de cuivre 116,5 kg. La résistance totale des bobines est 14 000 Ω à froid, elle s'élève naturellement avec l'échauffement et atteint environ 16 000 Ω à la puissance maximum; la température au centre de la section de la plus grosse bobine pouvant s'élever jusque vers 100° C. Aucun système de refroidissement n'a été prévu jusqu'ici, le travail à la puissance maximum étant seulement occasionnel,

La tension aux bornes est de 8 000 V ; cela nécessite un isolement soigné et constitue un inconvénient : l'épaisseur de l'isolant gêne l'évacuation des calories et occupe une place qui serait mieux employée à loger du cuivre supplémentaire. L'intensité faible rend la stabilisation électronique du courant possible : celle-ci est du type direct et permet de garder le courant constant à $10^{-4}$ près pour des variations de tensions du secteur de l'ordre de 10 p. 100.

On peut rechercher l'énergie maximum des électrons qui pourront être focalisés dans le spectrographe. On a en effet pour $r = r_0$ et pour un ensemble de quatre bobines :

$$H_0 = 2F \frac{n_1 i_1}{R_1}$$

(Le facteur 2 provient de la symétrie des bobines par rapport au plan médian).

Il vient alors :

$$(\rho H) = r_0 H_0 = 2 F n_1 i_1 \frac{r_0}{R_1} = 2 \alpha_1^0 F n_1 = G i$$

$i$ est l'intensité traversant les bobines.

Pour l'ensemble de huit bobines :

$$(\rho H) = (G_A + G_B) i$$

avec :

$$G_A = 2(\alpha_1^0 F n_1)_A = 2 \times 0{,}60 \times 10{,}4 \times 4\,650 = 5{,}8.10^4$$

$$G_B = 2(\alpha_1^0 F n_1)_B = 2 \times 0{,}51 \times 9{,}3 \times 6\,080 = 5{,}8.10^4$$

d'où :

$$(\rho H) = 11{,}6.10^4\, i_{\text{u.é.m.}} = 11\,600\, i_A.$$

La valeur maximum du produit $\rho H$ des électrons que l'on peut focaliser est donc :

$$\rho H = 5\,800 \text{ gauss-cm}$$

cela correspond à une énergie voisine de 1,3 Mev.

*Installation du vide.* — La cuve du spectrographe est en alpax coulé, ce matériau très résistant ne présente pas de porosité gênante comme l'expérience nous l'a montré. Une étanchéité parfaite du couvercle est assurée par un joint double avec évacuation semi-permanente de la rainure intermédiaire (visible sur la figure 9).

Pour éviter de perturber la topographie du champ magnétique un long tuyau (3 m) relie l'appareil au système de pompage. Celui-ci comprend une pompe préliminaire du type BL 14 (C. G. R.) et une pompe à diffusion CH 35 (C. G. R.) avec une vanne d'angle (ouverture 7 cm) construite au laboratoire. La conductance totale de la canalisation du bon vide est de 40 litres/seconde, la vitesse de la pompe à diffusion qui était de 35 litres/seconde est ainsi ramenée à 18 litres/seconde. La pompe préliminaire permet de ramener la pression de 760 mm de Hg à 0,15 mm en 3 min et lorsqu'elle est déjà amorcée la pompe à diffusion fait passer la pression de 150 μ à 1 μ en 2 min.

Le vide limité mesuré avec une jauge Philips est environ de $2.10^{-5}$ mm de Hg. Il est contrôlé en permanence avec une jauge Pirani (Edwards) et les qualités du système de vide permettent de travailler constamment à des pressions inférieures à $10^{-4}$ mm. Un réservoir de vide préliminaire de 60 litres, permet de maintenir le bon vide avec la pompe à diffusion pendant des périodes de 2 heures.

*Compteur et dispositifs annexes.* — Le compteur est installé dans

une boîte de laiton dont les différentes parties sont assemblées par des joints de néoprène. Les liaisons électriques sont réalisées au moyen de passages en araldite dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques ; ces passages ont été préparés suivant la méthode indiquée par Prugne et Lechauguette ($P_2$).

Le compteur a été taillé dans un tube de cuivre de 30 mm de diamètre, sa longueur est de 60 mm ; on a ménagé une fenêtre latérale de format 12 × 30 mm ; l'anode est un fil de tungstène de 50 μ. Des dispositifs ont été prévus pour mettre en place les fenêtres très minces destinées aux études des rayonnements de faible énergie.

Les mélanges argon-alcool et argon-butane se sont révélés satisfaisants ; pour les études qui exigeaient l'emploi de fenêtres très minces nous avons travaillé avec une pression du mélange de l'ordre de 2 cm de mercure. A des pressions aussi basses nous avons observé qu'il était préférable d'employer des mélanges contenant 50 p. 100 d'argon et 50 p. 100 de vapeur « quenching ». En régime normal, le compteur fonctionnait avec une pression du mélange de 9 cm de mercure, sa tension de fonctionnement était de 900 V environ et sa pente inférieure à 0,2 p. 100 par volt.

Un plateau disposé à l'intérieur de la cuve permet de définir la géométrie de l'ensemble, la boîte de compteur et la fente, les diaphragmes et le porte-source y sont fixés ; un dispositif de blocs de plomb met le compteur à l'abri du rayonnement $\gamma$.

La disposition des diaphragmes a été choisie de manière à éviter autant que possible l'arrivée d'électrons diffusés sur le compteur. Un diaphragme médian $D_2$ (à 127° de la source) est ouvert en permanence à l'ouverture maximum ($\varphi_{rad} = 7°40'$, $\varphi_{ax} = 15°24'$). Deux diaphragmes $D_1$ et $D_3$ respectivement à 30° et 235° de la source sont réglables en largeur. Leur ouverture axiale est fixe $\varphi_{ax} = 15°24'$. Le réglage de $D_1$ permet de faire varier $\varphi_{rad}$ de 0 à sa valeur maximum, le diaphragme $D_3$ étant réglé à une ouverture légèrement supérieure. La forme adoptée pour l'ouverture des diaphragmes est un rectangle dont les angles sont éliminés par des sections à 45°, l'ouverture du faisceau est ainsi diminuée de 14 p. 100 environ. Les réglages de la fente et les diaphragmes sont accessibles quand la cuve est ouverte.

Le circuit électronique adjoint au compteur comprend un amplificateur à deux étages suivi d'un étage de liaison cathode follower, qui, par un câble coaxial ramène les impulsions à une échelle de 64 précédée d'un nouvel étage amplificateur et d'un discriminateur d'amplitude.

Les impulsions amplifiées peuvent être observées à l'oscillographe ce qui permet de contrôler leur hauteur ; celle-ci est maintenue constante au cours des comptages en rectifiant, si besoin est, la tension appliquée au compteur. Les impulsions peuvent être envoyées à un circuit intégrateur de précision pour la recherche préliminaire des raies.

## III. Techniques de spectrographie.

***Préparation des sources.*** — Les résultats établis sur l'optique du spectromètre supposaient que la source employée ne présentait aucun défaut susceptible d'amener une déformation de la raie. Pour qu'il en soit ainsi trois conditions doivent être respectées :

1° L'activité spécifique de la source doit être très élevée si l'on veut éviter la diffusion et les pertes d'énergie dans l'épaisseur de la source ; ce sera évidemment le cas des sources obtenues à partir du dépôt actif du thorium.

2° L'uniformité de la source est nécessaire non seulement pour éviter les surépaisseurs mais aussi pour respecter les conditions géométriques qui assurent la précision des mesures effectuées.

3° Les supports de source doivent être aussi minces que possible pour éviter le back-scattering. Cet effet a fait l'objet d'une étude présentée plus loin.

Les méthodes de préparation de sources exposées ici nous ont permis de satisfaire à ces trois conditions.

*Préparation de sources à partir du dépôt actif du thorium.* — *a*) Le dépôt actif du thorium peut être recueilli dans le récipient où se dégage le thoron. Sous l'action d'un champ électrique convenable les atomes de ThA sont recueillis sur une électrode négative.

Si l'on veut un dépôt uniforme l'expérience nous a montré qu'il fallait un champ électrique uniforme au voisinage de l'électrode réceptrice. Ceci peut être réalisé par l'emploi d'électrodes formant les armatures d'un condensateur cylindrique ; l'électrode centrale est soit une tige soit un fil. Si ce dernier est remplacé par un ruban plat nous avons observé par un examen auto-radiographique que l'activité était presque uniquement rencontrée sur les bords.

*b*) L'évaporation sous vide du dépôt actif recueilli sur un fil de platine par la méthode précédente nous a donné les meilleurs résultats.

Le fil de platine dont le diamètre atteignait 0,2 mm était déposé pendant l'évaporation dans une gouttière de molybdène mince ; cette gouttière formait l'élément chauffant et sa forme en U permettait de canaliser le dépôt actif évaporé vers le support de source.

Le support de source était constitué par un film mince de formwar de 10 à 20 $\mu g/cm^2$ adhérant à une lame de verre épaisse. Ces films étaient préparés par immersion de la lame de verre dans une solution chloroformique de formwar suivant une méthode préconisée par P. Barreau ($B_5$). Le film de formwar était revêtu préalablement de deux dépôts métalliques recueillis par évaporation sous vide :

— un dépôt de cuivre pour assurer la mise au sol de la source ;
— un dépôt d'aluminium aussi mince que possible (1 $\mu g/cm^2$) pour

assurer la conductibilité et marquer exactement l'emplacement de la source.

La disposition et la forme de ces dépôts sont indiquées sur la figure 10.

Le film de formwar adhérant à la lame de verre résistait très bien à la température élevée nécessaire à l'évaporation du dépôt actif. Pour améliorer le rendement le support de source a pu être amené à moins de 0,5 mm de la gouttière de molybdène ; nous sommes arrivés ainsi à recueillir de 50 à 60 p. 100 du dépôt actif présent sur le fil de platine au début de l'évaporation.

Les évaporations terminées le film de formwar était décollé à la surface de l'eau et recueilli sur un cadre de mica, nous sommes ainsi arrivés à réaliser des sources par évaporation dont le support n'excédait pas 10 μg/cm² ; la largeur des sources obtenues variait de 1 à 4 mm.

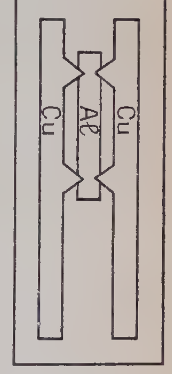


Fig. 10.

*Préparation de sources à partir de radio-éléments artificiels.* — Ces éléments, $^{57}$Co $^{65}$Zn, se présentaient sous forme de chlorures, ces chlorures étant très hygroscopiques il nous a été impossible d'employer la méthode précédente. Des expériences réalisées avec le chlorure de cobalt inactif nous ont montré que le film de formwar déposé sur l'eau se recouvrait spontanément d'humidité à l'emplacement du dépôt de chlorure.

On a recherché à recueillir directement le sel évaporé sur le film de formwar, celui-ci non appliqué sur le verre comme dans le cas précédent est alors beaucoup plus sensible à la chaleur.

*a*) Pour le cobalt, nous avons dû utiliser comme évaporateur des gouttières de platine à cause de leur inertie chimique. Le chlorure de cobalt était déposé d'abord en solution, puis séché lentement à l'air. L'évaporation était ensuite effectuée sous un bon vide ($10^{-5}$ mm de Hg) et le chlorure évaporé était recueilli sur des films de formwar de 20 μg/cm² recouverts d'une couche conductrice d'aluminium de 5 μg/cm². Les films de formwar avaient été préalablement collés sur des anneaux d'aluminium et placés à une distance suffisante de l'évaporateur pour obtenir un dépôt uniforme et diminuer le choc thermique subi par le formwar.

*b*) Pour le zinc, nous avons employé le même dispositif que précédemment, des gouttières de tantale nous ont donné satisfaction.

**Préparation de fenêtres minces.** — Pour obturer le compteur du spectromètre, nous avons recherché systématiquement l'emploi de films minces de matières plastiques.

Les films de formwar employés étaient préparés suivant la méthode précédente, elle avait l'avantage de nous permettre la confection de films de densité uniforme.

Les essais d'étanchéité effectués avec ces films nous ont montré qu'il était préférable pour une même épaisseur d'employer une série de films superposés (de préférence 3) pour éviter que les défauts ne soient gênants.

Nous avons pu ainsi employer des films simplement déposés sur un cadre de néoprène si l'épaisseur totale de la fenêtre n'était pas inférieure à 30 μg/cm² (pour cette épaisseur limite le cadre de néoprène présentait une ouverture de 8 × 30 mm). Le film extérieur était recouvert d'une mince couche d'aluminium déposée par évaporation sous vide et destinée à assurer le contact électrique avec les parois du compteur.

Pour des épaisseurs inférieures à 30 μg/cm², il est nécessaire de déposer les films sur une grille qui réduit les déformations imposées au film par la pression du compteur. Nous avons employé des grilles de lecktromesh formées d'un treillis métallique préparé par électrolyse.

Avec une grille de lecktromesh transparente à 50 p. 100 nous avons pu préparer couramment des fenêtres étanches de 10 μg/cm² composées de 3 feuilles de formwar de 3 μg environ ; la dernière feuille était recouverte après son dépôt d'une couche mince d'aluminium évaporé sous vide (1 à 2 μg/cm²).

## IV. Étude expérimentale des propriétés optiques du spectromètre.

L'étude théorique effectuée au début de ce chapitre nous a permis d'établir les résultats que la pratique expérimentale doit nous permettre de vérifier.

***Contrôle du pouvoir séparateur.*** — Nous avons vu que les meilleures conditions de fonctionnement de l'appareil se traduisaient par l'égalité $2s = |a|$ qui lie la largeur $2s$ de la source à la largeur $|a|$ de la tache d'aberration donnée par une source ponctuelle. En nous plaçant dans ces conditions, nous avons contrôlé la valeur du pouvoir séparateur obtenu par l'enregistrement de la raie F du ThB. Pour cela, nous avons employé comme sources des rubans d'aluminium activés sur une seule face.

$a$) Dans notre appareil, l'ouverture maximum du faisceau correspond à $\alpha_{max} = \frac{b}{r_0\sqrt{2}}$ ($b$ désignant la largeur maximum du faisceau). Donc :

$$2s = |a| = \frac{2}{3}\frac{b^2}{r_0} \qquad \text{avec} \qquad b = 4 \text{ cm}$$

il vient $2s = 5{,}07$ mm ce qui donne pour le pouvoir séparateur théorique :

$$R_{th} = \frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = 7{,}8 \cdot 10^{-3}$$

pour une raie enregistrée avec un compteur dont la fente a une largeur $2e = 2s$.

La figure 11 montre la raie F du ThB enregistrée dans ces conditions. Le pouvoir séparateur effectif est $9{,}3 \cdot 10^{-3}$.

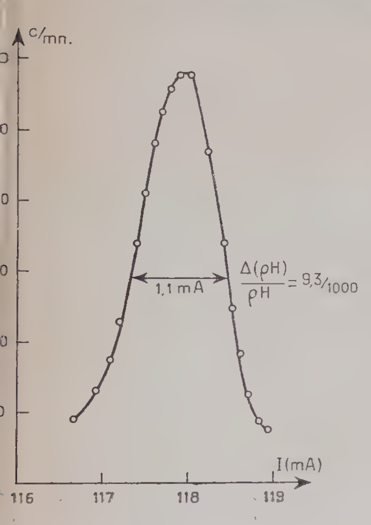



Fig. 11. — Raie F du ThB.
Source de largeur $2s = 5$ mm.

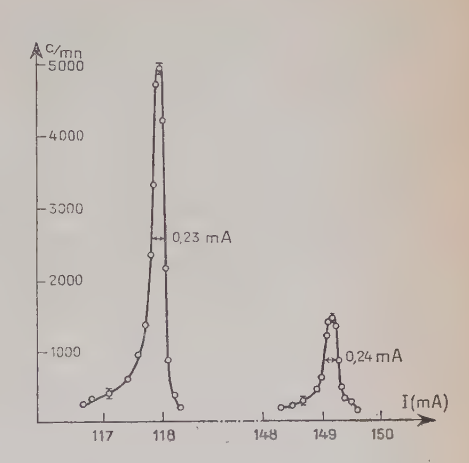



Fig. 12. — Raies F et I du ThB.
Source de largeur $2s = 0{,}5$ mm.

Le pouvoir collecteur correspondant de l'appareil, c'est-à-dire le rapport du nombre d'électrons transmis par le diaphragme au nombre d'électrons total émis par la source est alors :

$$\frac{\Omega}{4\pi} = 4\,\frac{\alpha_m \beta_m}{4\pi}\left(1 - \frac{14}{100}\right) = 1{,}0 \cdot 10^{-2}.$$

*b*) L'enregistrement des raies F et I du ThB à partir d'une source plus étroite peut nous apporter de nouveaux éléments de comparaison. La figure 12 montre le relevé des raies F et I effectué dans les conditions suivantes :

$b = 12{,}5$ mm $\qquad |a| = 0{,}5$ mm $\qquad 2s = 2e = |a|$.

Le pouvoir séparateur théorique estimé pour l'enregistrement au compteur est :

$$\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = 0{,}8 \cdot 10^{-3}.$$

Les pouvoirs séparateurs effectifs sont :

$$\left[\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H}\right]_F = \frac{\Delta i}{i} = \frac{0{,}23}{118} = 1{,}95 \cdot 10^{-3} \qquad \left[\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H}\right]_I = \frac{0{,}24}{149} = 1.6 \cdot 10^{-3}.$$

La différence entre les pouvoirs séparateurs théorique et effectif peut s'expliquer par diverses causes :

— Le calcul du pouvoir séparateur n'est qu'approché et conduit à le surestimer.

— Il faudrait également tenir compte de la diffusion par le support de source, les diaphragmes et les bords de la fente.

On remarque également que les pouvoirs séparateurs estimés d'après le relevé des raies F et I sont différents ; cela tient à deux causes principales :

*a*) L'absence de compensation du champ terrestre : la largeur d'astigmatisme qui en résulte est du premier ordre par rapport à l'ouverture du faisceau ; elle est d'autant plus importante que l'énergie des électrons focalisés est plus faible. Elle sera donc plus grande pour la raie F que pour la raie I.

Pour les travaux de précision que nous avons effectués dans le domaine des basses énergies, nous avons compensé la composante verticale du champ terrestre au moyen de deux bobines symétriques par rapport au plan médian ; leur rayon et leur position ont été choisis pour donner un champ pratiquement constant dans la zone balayée par le faisceau électronique.

*b*) La largeur interne des raies de conversion : ce phénomène est la conséquence de la largeur du niveau K des atomes ; il a notamment été étudié par Mladjenovic ($M_3$) et Valadarès ($V_2$). La largeur interne de la raie F est de 60 V, celle de la raie I de 10 V ; la différence entraîne une variation du pouvoir séparateur de $0{,}2 \cdot 10^{-4}$.

***Mesure des énergies des raies de conversion.*** — Le profil théorique d'une raie enregistrée au compteur (fig. 4) nous montre que l'énergie des électrons focalisés ne correspond pas au sommet de la raie mais à un point de la descente du côté des hautes énergies. On pourrait rechercher sur chaque raie le niveau relatif de ce point et en déduire le $\rho H$ des particules focalisées.

Nous avons préféré employer une méthode décrite par Siegbahn ($S_5$) : elle consiste à superposer le profil de la raie étudiée au profil d'une raie étalon enregistrée dans les mêmes conditions. Cette méthode sera examinée en détail, à propos de l'étude du cobalt 57. Cette méthode employée par exemple pour déterminer le $\rho H$ de la raie A du ThC par comparaison avec le profil de la raie F nous a donné la valeur $(\rho H)_A = 534{,}22$ gauss-cm qui diffère très peu de la valeur d'étalonnage donnée par Siegbahn ($S_5$) qui trouvait $(\rho H)_A = 534{,}20$ gauss-cm. La précision de notre mesure était estimée à $2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

# CHAPITRE III

## Etudes particulières dans le domaine des basses énergies.

### Étude de l'influence du back-scattering des électrons sur la forme des spectres.

***Introduction.*** — L'influence des électrons diffusés sur la forme des spectres enregistrés a été soulignée par plusieurs études ; les travaux effectués jusqu'ici sur le back-scattering ont été conduits avec des méthodes fort différentes et il est souvent difficile d'en tirer des conclusions pratiques pour les travaux de spectrographie. Peu d'études ont été entreprises en sélectionnant les énergies des électrons diffusés, seul Bothe ($B_6$) a fait une série de mesures au spectrographe magnétique en examinant la diffusion en arrière d'un faisceau d'électrons de 370 kev.

Nous avons repris l'étude du back-scattering en vue surtout de tirer des conclusions pratiques pour nos travaux de spectrographie ultérieurs.

***Méthodes employées.*** — Nous avons utilisé des sources préparées par évaporation sous vide du dépôt actif du thorium sur des films de formwar aluminé de 10 $\mu g/cm^2$.

Les sources de dépôt actif présentent deux raies très intenses : les raies A et F. Pour étudier la diffusion, nous relevions une première fois le spectre formé par ces deux raies et les portions de fond continu $\beta$ situées de part et d'autre sur des étendues suffisantes pour juger ultérieurement de l'effet de la diffusion. Nous placions ensuite derrière la source des diffuseurs de nombres atomiques et d'épaisseurs différentes ; un nouvel enregistrement des portions de spectre précédentes nous permettait de déduire par différence le spectre d'électrons diffusés provenant des électrons A ou F. La contribution des autres portions du spectre était déduite en supposant qu'elle se traduisait par une intensité constante que l'on estimait égale à celle indiquée au pied de la raie de conversion considérée du côté des hautes énergies (point $A_n$ de la figure 13) ; nous introduisons là une source d'erreur systématique que l'on éliminerait par l'emploi d'un radio-isotope sans spectre continu $\beta$, mais la précision des résultats était cependant suffisante pour l'étude entreprise.

Nous avons utilisé des diffuseurs d'aluminium, de cuivre, d'argent et de platine ; ils ont été préparés par nos soins par évaporation sous vide ; déposés sur des cadres en mica, ils étaient placés derrière la source et leur largeur dépassait largement celle de la source utilisée.

Le réglage du spectromètre et la largeur de source permettaient un pouvoir séparateur de $5 \cdot 10^{-3}$ ; la fenêtre du compteur en formwar de 100 μg/cm² n'introduisait aucune correction.

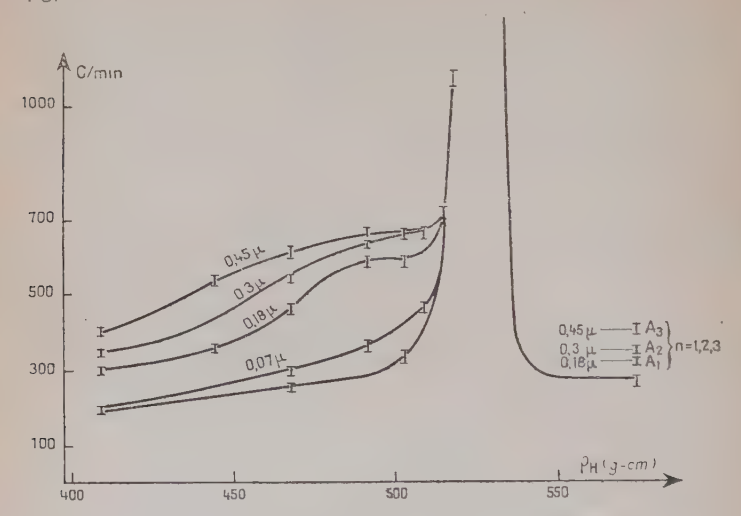



Fig. 13. — Diffusion en arrière enregistrée au voisinage de la raie A (diffuseurs de cuivre).

***Résultats obtenus.*** — *Forme des spectres d'électrons diffusés.* — Nous avons porté sur la figure 14 le spectre des électrons A rétro-diffu-

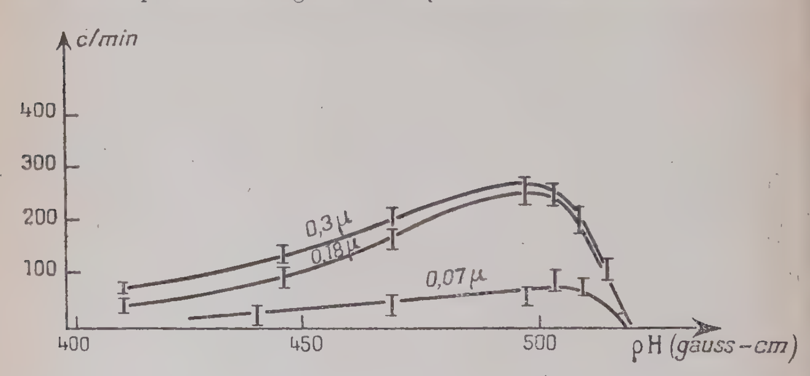



Fig. 14. — Spectres d'électrons rétro-diffusés déduits par différence des courbes 13.

sés pour différentes épaisseurs de cuivre; la forme obtenue est en accord avec celle que l'on déduirait théoriquement à partir d'un processus de scattering multiple, elle est de forme gaussienne et présente

vers les basses énergies une descente peu rapide de forme exponentielle ; les études de Bothe et de Balfour ont conduit à des formes de spectre très semblables. On note un maximum large correspondant à une énergie moindre que celle du faisceau direct ; ceci a été démontré par Weymouth ($W_3$) par extension de la théorie du scattering multiple à la transmission de particules chargées à travers une feuille épaisse.

*Rôle de l'épaisseur du diffuseur dans le back-scattering.* — On peut définir un coefficient $p$ de back-scattering de la manière suivante : c'est le rapport du nombre d'électrons diffusés au nombre d'électrons primaires. Ces deux nombres étant ceux mesurés dans le spectromètre,

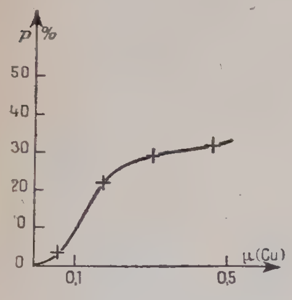



Fig. 15. — Rétro-diffusion pour électrons A (24 kev).

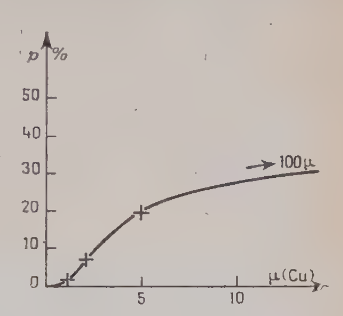



Fig. 16. — Rétro-diffusion pour électrons F (147 kev).

il en résulte évidemment que le coefficient ainsi défini dépendra de l'angle solide du faisceau d'électrons utilisé et de sa direction moyenne par rapport au plan de la source. Pour calculer un coefficient de back-scattering, nous comparons la surface d'une raie de conversion à celle du spectre d'électrons diffusés correspondant ; nous avons tracé les courbes (fig. 15 et 16) donnant les variations de $p$ en fonction de l'épaisseur du diffuseur.

Ces courbes semblent admettre une tangente à l'origine à l'axe des abscisses : pour les épaisseurs les plus faibles, il n'y a pratiquement pas de back-scattering. Ce résultat a été vérifié avec soin pour la raie F ; il a fallu un diffuseur de cuivre de 0,6 μ d'épaisseur (540 μg/cm²) pour voir apparaître le début d'un spectre d'électrons diffusés.

A partir d'une certaine épaisseur du diffuseur, le coefficient $p$ croît régulièrement puis tend vers une valeur maximum $p_s$ atteinte pour l'épaisseur saturante du diffuseur. Cette épaisseur saturante est estimée, d'après les travaux des divers auteurs, à environ 1/5 du parcours des électrons primaires dans la substance. Cet effet de saturation est d'ailleurs prévu par la théorie, les électrons diffusés sur les couches profondes ne pouvant ressortir du diffuseur. La valeur de l'épaisseur satu-

rante est difficile à obtenir par notre méthode ; d'une part à cause de la forme même de la courbe, d'autre part en raison de l'influence de la diffusion des électrons d'énergie supérieure à celle de la raie de conversion envisagée, ici A ou F. L'erreur due au spectre continu signalée déjà plus haut est donc surtout gênante ici, mais le but de ce travail était précisément d'étudier les faibles diffusions.

L'examen des courbes 15 et 16 nous montre que dans la limite de la précision de nos résultats, le coefficient de saturation $p_s$ est indépendant de l'énergie du faisceau primaire.

*Influence du nombre atomique du diffuseur.* — Pour l'estimer, nous avons déterminé les coefficients de back-scattering pour des diffuseurs d'épaisseur saturante et de nombres atomiques différents ; les résultats obtenus ainsi pour des électrons de la raie A ont été portés sur le graphique 17. On note une croissance rapide du coefficient $p_s$ avec le nombre atomique ; vers les nombres atomiques élevés la courbe semble s'infléchir pour atteindre un palier.

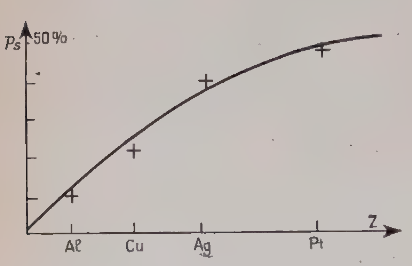



Fig. 17. — Variation du taux de rétro-diffusion maximum $p_s$ en fonction de Z.

On peut remarquer aussi que par extrapolation la courbe semble passer par l'origine ; les matériaux très légers sont très peu diffusants d'où le choix pour les supports de source de matériaux légers : formwar, etc. et aluminium. Nous avons observé d'autre part que l'emploi de supports plus épais : formwar ou polystyrène (jusqu'à 200 $\mu g/cm^2$) n'augmentait pas le taux de diffusion mais provoquait un déplacement général du spectre d'électrons diffusés vers les basses énergies ; c'est le résultat de la double traversée des électrons diffusés dans le support de source.

Les résultats que nous avons acquis peuvent nous permettre d'élaborer une doctrine pour la préparation des sources ; l'emploi de matériaux légers sous de faibles épaisseurs (par exemple 10 $\mu g$ d'aluminium/$cm^2$) comme supports de source élimine pratiquement l'influence du back-scattering. Cette conclusion a été confirmée par l'ensemble des études entreprises ultérieurement notamment celle d'électrons Auger de très faibles énergies.

## Les électrons Auger-L du dépôt actif du thorium.

***Vacances dans les couches électroniques des produits de désintégration du ThB.*** — La désintégration du ThB et de ses dérivés crée de nombreuses vacances dans les couches K et L des atomes formés ; elles pro-

viennent essentiellement des états excités du ThC ($^{212}Bi$) et du ThC″ ($^{208}Tl$).

Cas du ThC. — Les vacances dans la couche K correspondent aux raies D, F et H ; on peut en compter 0,3312 par désintégration (dont 0,28 pour la raie F) ; de même on peut compter par désintégration

Tableau II

*Répartition des vacances* L *pour le cas du* ThC
(Nombre de vacances par désintégration).

| Origine | $L_I$ | $L_{II}$ | $L_{III}$ | Réf. |
|---|---|---|---|---|
| Vacances primaires . . . . . | $5{,}58 . 10^{-2}$ | $3{,}3 . 10^{-3}$ | $2{,}10^{-4}$ | |
| Vacances K (0,331 par désint.) produisant des vacances L : | | | | |
| *a*) Par émission Auger K. . . . | $5{,}5 . 10^{-3}$ | $4{,}5 . 10^{-3}$ | $5 . 10^{-3}$ | $F_1$, $S_9$ |
| *b*) Par fluorescence : | | | | |
| — émission $K\alpha_1 \rightarrow$ transition $K \rightarrow L_{III}$ . . . . . . | | | $17{,}1 . 10^{-2}$ | $M_1$, $K_4$ |
| — émission $K\alpha_2 \rightarrow$ transition $K \rightarrow L_{II}$ . . . . . . | | $8{,}38 . 10^{-2}$ | | |
| Effet Coster-Kronig (transition $L_I \rightarrow L_{III}$). . . . . . . . | $-4{,}91 . 10^{-2}$ | | $4{,}91 . 10^{-2}$ | $C_1$ |
| Total . . . . . . | $1{,}22 . 10^{-2}$ | $9{,}16 . 10^{-2}$ | $22{,}53 . 10^{-2}$ | |

0,0594 vacances L dues aux raies E, I et J. Les vacances K produisent secondairement des vacances L par émission d'électrons Auger-K et de rayons X (raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$). De même une partie des vacances $L_I$ est transférée à la sous-couche $L_{III}$ par effet Coster-Kronig (par exemple transition du type $L_I \rightarrow L_{III}M_{IV,V}$).

L'origine et la répartition des vacances L entre les 3 sous-couches $L_I$, $L_{II}$ et $L_{III}$ sont résumées dans le tableau II.

Cas du ThC″. — Les raies A et G sont à l'origine de l'ionisation primaire ; la contribution de G est cependant négligeable. A la raie A correspond 0,174 vacances L par désintégration compte tenu de l'effet Coster-Kronig, elles se répartissent ainsi :

$$L_I = 3{,}13 . 10^{-2} \qquad L_{II} = 1{,}57 . 10^{-2} \qquad L_{III} = 12{,}69 . 10^{-2}.$$

Connaissant la répartition des vacances L on peut, à partir des taux de fluorescence donnés par Kinsey ($K_4$), calculer le nombre de vacances par désintégration conduisant à une émission Auger-L ; les résultats sont portés dans le tableau III.

Tableau III

| Z | $L_I$ | $L_{II}$ | $L_{III}$ |
|---|---|---|---|
| 81 | $2,25.10^{-2}$ | $0,9\ .10^{-2}$ | $9,28.10^{-2}$ |
| 83 | $0,85.10^{-2}$ | $4,95.10^{-2}$ | $15,77.10^{-2}$ |

Le nombre total d'électrons Auger-L par désintégration est 0,340.

***Etude des groupes d'électrons Auger-L émis par les produits de désintégration du thorium B.*** — Les résultats des calculs présentés montrent qu'il est possible de déterminer la répartition des électrons Auger-L d'après leur vacance d'origine. Plusieurs auteurs ont tenté d'enregistrer ce spectre d'électrons Auger et d'en tirer des conclusions partielles.

Les premières études effectuées ont été conduites par Black ($B_8$) et Flammersfeld ($F_1$). Black a enregistré un spectre Auger-L où il a dénombré 9 raies sans toutefois préciser leurs intensités relatives. Une étude plus récente de Butt ($B_9$) a permis de confirmer assez bien les énergies des raies données par les auteurs précédents mais les méthodes expérimentales mises en œuvre n'étaient pas suffisamment adaptées à l'étude projetée.

Le spectromètre à lentille employé par Butt ne permettait pas d'obtenir le pouvoir séparateur élevé qu'exigeait la complexité du spectre de raies présenté par les électrons Auger-L. Un dispositif de post-accélération adjoint au compteur pour compenser la faible transmission de la fenêtre (400 μg/cm²) venait encore diminuer la précision des mesures. La source de dépôt actif était recueillie sur une feuille de platine et un back-scattering important venait masquer les détails du spectre enregistré.

Nous avons repris l'étude des électrons Auger-L émis par les produits de désintégration du ThB ; les méthodes expérimentales que nous avons pu mettre au point nous ont permis d'obtenir des résultats précis sur la structure du spectre étudié.

Méthodes expérimentales. — Les premières mesures effectuées pour cette étude ont été conduites avec des sources de 3 et de 2 mm de largeur ; bien que les résultats obtenus aient été très nettement supé-

rieurs à ceux présentés par les auteurs cités, nous avons adopté pour le relevé définitif du spectre des sources plus étroites de 1,6 mm de large. Cette largeur correspond à un pouvoir séparateur théorique de $2{,}5 \, . \, 10^{-3}$ et pour une énergie donnée l'optique correspondante permet de recueillir sur la fente du compteur 0,52 p. 100 du faisceau électronique.

La préparation des sources a été exposée en détail dans le chapitre II, nous n'y reviendrons pas ; nous préciserons cependant que toutes les mesures ont été effectuées avec des sources uniformes déposées sur des feuilles de formwar aluminé de 10 $\mu g/cm^2$. Le compteur était obturé par des fenêtres de 30 $\mu g/cm^2$ déposées sur des grilles de nylon transparentes à 75 p. 100. Aucune correction d'absorption n'était nécessaire.

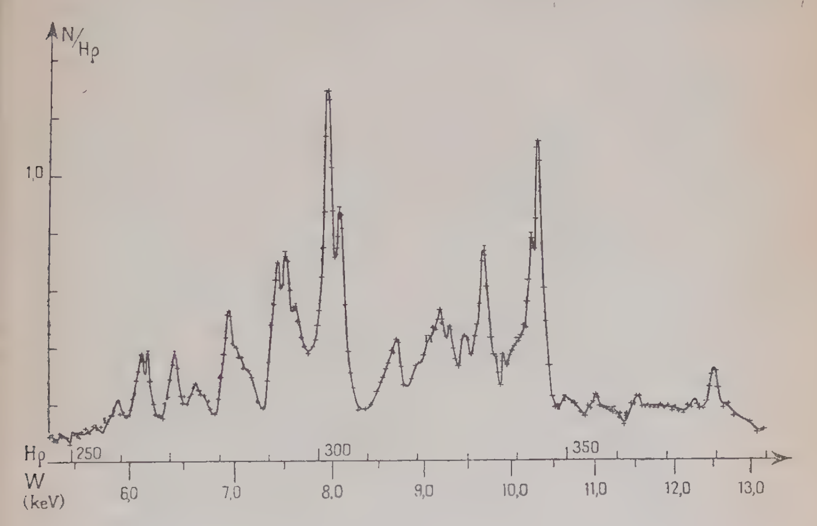



Fig. 18. — Groupe Auger-L du dépôt actif du thorium.

Exposé des résultats. — Le spectre d'électrons Auger-L que nous avons relevé est présenté sur la figure 18. La période de décroissance du dépôt actif (10,6 h) nous a obligé à employer un assez grand nombre de sources pour obtenir ce spectre avec les erreurs statistiques indiquées.

L'uniformité et les dimensions égales de ces sources nous permettaient de rapporter toutes les mesures à celles prises avec l'une d'entre elles au temps 0.

a) Mesure des énergies. — L'étalonnage du spectromètre a été effectué avec les raies F et A du Th (B + C″) relevées avec l'une des sources employées pour les Auger-L. Cette source nous a permis de déterminer le facteur de conversion qui permet de passer de l'intensité

du courant circulant dans les bobines au ρH des électrons focalisés. La mise en place des sources dans le spectrographe pouvait s'effectuer avec une erreur de centrage faible, mais de l'ordre de 0,2 mm, donc le facteur de conversion était légèrement modifié d'une source à l'autre ; sa nouvelle valeur était chaque fois évaluée en relevant avec précision la forme de la raie $f$ la plus intense du groupe Auger-L ($\rho H = 303,36$) et en comparant avec celle de la même raie obtenue au cours de l'étalonnage principal.

b) Comparaison des intensités. — Sur chaque série de mesures nous avons effectué les corrections de décroissance et rapporté les intensités à celles de la source d'étalonnage ; le facteur de conversion des intensités était choisi en prenant le sommet de la raie $f$. Le contrôle du raccord ainsi effectué entre les mesures était assuré par la comparaison des portions de spectre communes aux mesures faites sur les deux sources.

*Détermination expérimentale du nombre d'électrons Auger-L par desintégration.* — On peut évaluer le nombre d'électrons Auger-L par désintégration et les comparer à la valeur théorique que nous avons calculée.

C'est ce que nous avons fait en comparant les surfaces de la raie F et du groupe Auger-L données par la source d'étalonnage. Sachant qu'il existe 0,284 électrons F par désintégration, on peut en déduire le nombre d'électrons Auger-L par désintégration correspondant.

La surface du groupe Auger-L a été estimée en tenant compte de l'intensité du fond continu β qu'il est facile de déduire en se rapportant aux comptages des portions de fond continu situées de part et d'autre du spectre Auger-L. Le rapport de la surface du groupe Auger-L à celle de la raie F ainsi déterminée est de 1,136.

On en déduit qu'il existe 0,322 électrons Auger-L par désintégration. Les calculs théoriques ci-dessus donnent 0,340. L'accord entre ces deux chiffres s'est donc révélé très satisfaisant, ce qui prouve la faible intensité du back-scattering des supports de sources employés.

*Identification et énergies des raies principales du groupe Auger-L.* — Nous avons déterminé théoriquement l'énergie des raies Auger-L correspondant au bismuth et au thallium ; ce sont surtout les groupes de raie $L_m M_x M_y$ qui forment la partie principale. Les énergies théoriques des raies ont été évaluées d'après une formule déjà définie :

$$W_{LMM} = (W_{L_m})_Z - (W_{M_x})_Z - (W_{M_y})_{Z+\Delta Z} \quad \text{avec} \quad \Delta Z = 1.$$

Les énergies de liaison dans les couches de l'atome ionisé sont estimées égales à celles correspondant à l'atome (Z + 1). Cette hypothèse est justifiée par les mesures expérimentales de ΔZ effectuées pour certains atomes lourds dans la couche $L_{III}$ ; plus la couche est externe plus ΔZ tend vers l'unité ; dans le cas du Bi, $\Delta Z = 0,76$ par exemple.

Nous pouvons estimer que l'erreur introduite en prenant $\Delta Z = I$ est de l'ordre de 10 V ; c'est l'erreur moyenne que nous observons pour les raies identifiées avec le plus de certitude. Cette valeur de $\Delta Z$ est sans doute trop faible pour les atomes où l'émission Auger-L suit un

TABLEAU IV

| | Raies expérimentales | | | Énergie théorique |
|---|---|---|---|---|
| | ρ H | Énergie | Identification | |
| | 260 g-cm | 5,920 kev | | |
| *a* | 264,95 | 6,150 | $(L_3M_2M_3)$ Tl | 6,160 kev |
| | 266,1 | 6,200 | | |
| *b* | 271,3 | 6,435 | $(L_3M_2M_3)$ Bi | 6,421 |
| | 275,3 | 6,615 | $(L_3M_3M_3)$ Tl | 6,627 |
| *c* | 277,4 | 6,735 | $(L_3M_2M_5)$ Tl | 6,744 |
| *d* | 282,3 | 6,980 | $(L_3M_2M_5)$ Bi | 6,989 |
| | 294 | 7,540 | $(L_3M_3M_5)$ Bi | 7,535 |
| *e* | 295,6 | 7,640 | $(L_3M_4M_5)$ Tl | 7,670 |
| *f* | 303,36 | 8,040 | $(L_3M_4M_5)$ Bi | 8,042 |
| | 305,4 | 8,145 | $(L_3M_5M_5)$ Bi | 8,149 |
| | 315,3 | 8,670 | $(L_2M_3M_3)$ Tl | 8,670 |
| | 316,4 | 8,720 | $(L_2M_2M_3)$ Bi | 8,713 |
| | 320,5 | 8,960 | $(L_2M_1M_5)$ Bi | 8,962 |
| *g* | 323,8 | 9,140 | $(L_2M_3M_4)$ Tl | |
| | 325,2 | 9,200 | $(L_2M_2M_4)$ Bi | 9,190 |
| | 327 | 9,305 | $(L_2M_2M_5)$ Bi | 9,300 |
| | 330,1 | 9,510 | | |
| *h* | 333,8 | 9,735 | $(L_2M_3M_4)$ Bi | 9,733 |
| | 342,9 | 10,260 | $(L_2M_4M_4)$ Bi | 10,220 |
| | 344,45 | 10,340 | $(L_2M_4M_5)$ Bi | 10,334 |
| | 349,7 | 10,650 | | |
| | 355,6 | 11,030 | | |
| | 364 | 11,515 | $(L_2M_4N_3)$ Tl | 11,570 |
| | 375,3 | 12,260 | $(L_2M_4N_3)$ Bi | 12,300 |
| | 379,3 | 12,500 | $(L_2M_4N_4)$ Bi | 12,530 |

effet Coster-Kronig ; ceux-ci sont laissés dans un état triplement ionisé et les énergies de liaison des électrons intéressés par un processus Auger sont ainsi supérieures à celles que nous avons prévues théoriquement.

On a essayé d'identifier les raies les plus intenses d'après les vacances L les plus nombreuses ; elles sont localisées dans les sous-couches $L_{II}$ et $L_{III}$ du bismuth et dans la sous-couche $L_{III}$ du thallium. Nous avons porté dans le tableau IV les transitions les plus probables établies à partir de ces considérations.

On notera des correspondances fréquentes pour les raies $L_{III}M_xM_y$ du Bi et du Tl ; par exemple on a relevé les paires (*a*, *b*), (*c*, *d*), (*e*, *f*)

et $(g, h)$. Les raies $L_{III}M_xM_y$ du thallium identifiées sont moins nombreuses que l'on pourrait s'y attendre ; ceci pourrait s'expliquer par le fait que les transitions Auger qui leur donnent naissance sont précédées d'un effet Coster-Kronig qui modifie très sensiblement les énergies de liaison des électrons. Celles-ci sont encore mal connues et il est impossible de prévoir avec assez de précision les énergies des électrons Auger émis dans ces conditions.

On peut également remarquer des correspondances fréquentes entre les sous-couches M des raies originaires des sous-couches $L_{II}$ et $L_{III}$ du Bi ; cette constatation justifie la classification de plusieurs raies notamment des plus intenses $L_{II}M_{IV}M_V$ et $L_{III}M_{IV}M_V$.

Entre 10,5 et 12,5 kev, nous pouvons supposer l'existence de groupes LMN de faible intensité, les études effectuées sur les groupes Auger-K d'autres éléments ont montré qu'un groupe KLL est suivi d'un groupe KLX de moindre intensité ; on peut supposer qu'il en est de même pour les groupes LMM et LMX.

Les intensités relatives de raie que nous pouvons estimer sur le graphique ne correspondent certainement pas aux intensités réelles puisqu'en de nombreux endroits nous avons des ensembles de raies superposées ; sur l'étendue du groupe LMM le fond continu $\beta$ n'est jamais atteint, ce qui prouve que des raies de toutes intensités s'étendent de façon continue entre ces deux limites.

## Étude des électrons Auger-K émis par le zinc 65.

Le noyau de zinc 65 se désintègre soit par capture K, 44,1 p. 100 de ces captures conduisant à un état excité de 1,12 Mev, soit par émission $\beta^+$(1,75 p. 100 environ). L'émission d'électrons Auger provient des vacances dans la couche K de l'atome de cuivre formé ; ces vacances résultent principalement des captures K, le coefficient de conversion K expérimental du $\gamma$ émis n'étant que de $2{,}5.10^{-4}$.

Les études récentes les plus complètes du zinc 65 ont été effectuées par T. Yuasa ($Y_1$), J. F. Perkins et S. K. Haynes ($P_3$). Ces auteurs ont étudié les spectres de positrons et la conversion du $\gamma$ signalé. Ils ont également effectué l'étude des électrons Auger-K mais n'ont abouti qu'à des résultats très partiels.

Le travail présenté ici a eu pour objet de préciser la structure et les intensités relatives des groupes d'électrons Auger-K accompagnant la désintégration du zinc 65.

***Préparation du zinc 65.*** — Le zinc radioactif employé pour cette étude a été préparé à Oak Ridge par la réaction ${}^{29}_{64}Cu\,(d, n)\,{}^{30}_{65}Zn$. L'activité spécifique du zinc obtenu était de 22 curies-gramme.

***Méthodes expérimentales.*** — Les méthodes de préparation des sources et des fenêtres de compteur ont déjà été décrites par ailleurs.

1 — *Sources et fenêtres de compteur employées :*

— source ($a$) : largeur 2 mm, activité 0,6 μC.
— source ($b$) : largeur 2 mm, activité 1,8 μC.
— source ($c$) : largeur 1 mm, activité 0,2 μC.

Une fenêtre de 10 μg/cm² dont le cut-off vérifié se situe vers 1,2 kev nous évitait les corrections d'absorption.

2. — *Réglage du spectromètre* (condition $|a| = 2s$). — Pour les sources ($a$) et ($b$), à une largeur $2s = 2$ mm correspond un facteur de transmission de $6,2.10^{-3}$ et un pouvoir séparateur théorique :

$$\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = 3,1.10^{-3}.$$

A la source ($c$) de 1 mm de large, correspond un facteur de transmission de $4,3.10^{-3}$ et un pouvoir séparateur théorique $\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = 1,5.10^{-3}$.

L'étalonnage en énergie a été fait au moyen des raies de conversion du dépôt actif du thorium. Les sources employées ont été préparées par évaporation dans le vide du dépôt actif du thorium en se plaçant dans les mêmes conditions que pour la préparation des sources du $^{65}$Zn. La conservation de la géométrie du système permet de mesurer les produits $\rho H$ à $5.10^{-4}$ près. Nous avons pu vérifier que le rapport $\rho H/i$, où $i$ est le courant dans les bobines, est le même pour les raies F, A, I du ThB. Les valeurs adoptées pour les $\rho H$ de ces raies sont celles données par K. Siegbahn ($S_5$).

***Etude des groupes Auger-K du zinc 65.*** — Intensités relatives des groupes Auger-K. — L'étude des trois groupes KLL, KXY, KLX a été effectuée principalement avec la source ($a$), la figure 19 montre le relevé de ces trois groupes. On remarquera que la haute activité spécifique de cette source et la faible activité totale déposée nous ont permis d'avoir une source assez mince pour qu'il soit possible de séparer parfaitement les trois groupes ; on a ainsi pu déterminer leurs intensités relatives :

$$\text{KLL} : \text{KLX} : \text{KXY} = 1 : 0,303 \pm 0,01 : 0,0166 \pm 0,001.$$

L'obtention des points expérimentaux avec l'erreur statistique indiquée a nécessité, compte tenu de l'influence du mouvement propre, des mesures de 30 minutes par point.

Pour avoir une meilleure précision sur le rapport KLX : KXY nous avons employé la source (*b*) de même largeur mais 3 fois plus intense.

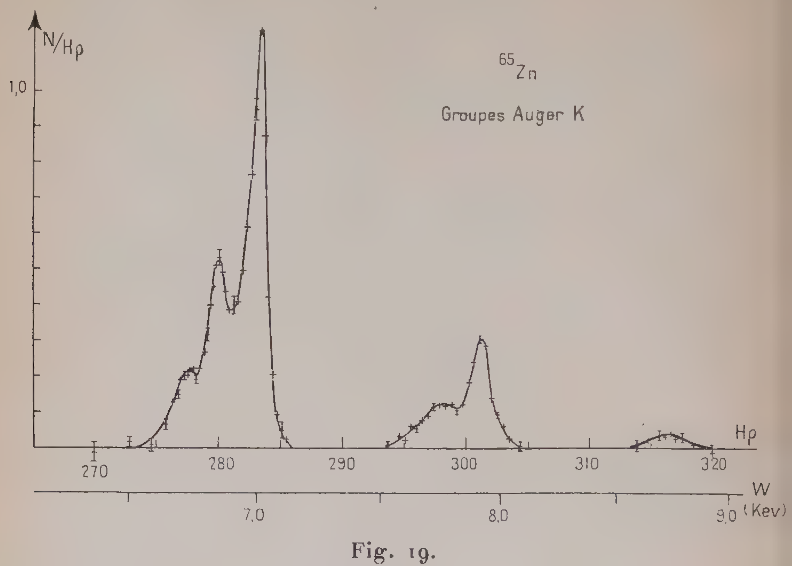



Fig. 19.

Structure des groupes Auger-K. — Nous avons essayé de préciser la structure fine du groupe KLL avec la source (*c*). En dépit de la haute activité spécifique du zinc et du grand pouvoir séparateur de l'appareil ($1{,}5.10^{-3}$) il nous a été impossible de séparer les raies $KL_IL_{II}$, $KL_IL_{III}$ d'une part, $KL_{II}L_{II}$, $KL_{II}L_{III}$, $KL_{III}L_{III}$ d'autre part ; les raies composant ces deux groupes sont encore trop voisines pour être séparées.

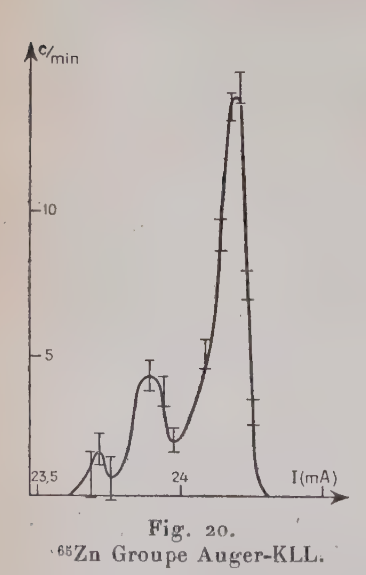



Fig. 20.
$^{65}$Zn Groupe Auger-KLL.

La figure 20 montre le graphique relevé avec la source (*c*).

Nous avons pu cependant préciser de façon convenable les rapports d'intensité des sous-groupes de raies suivants :

$$KL\,L_I/KL_IL_{II} + KL_IL_{III}/KL_{II}L_{II} + KL_{II}L_{III} + KL_{III}L_{III} = 1/2{,}13 \pm 0{,}09/5{,}41 \pm 0{,}24$$

Ce résultat a été atteint en assimilant chacun de ces sous-groupes à une raie unique. Nous avons supposé que

on profil du côté des hautes énergies nous était donné par le sous-roupe principal, nous l'avons reproduit pour le sous-groupe central et a raie $KL_IL_I$ ; quelques petites retouches sur les profils ainsi dessinés ous ont permis d'obtenir des sous-groupes de raies dont le profil est out à fait comparable au profil de la raie théorique que nous avons résenté.

Les énergies correspondant au maximum de chacun de ces sous-roupes ainsi séparés ont été déterminées comme s'il s'agissait d'une aie unique ; sur chacun d'entre eux nous avons choisi un point dont 'étude théorique que nous avons effectuée dans le chapitre II nous a nontré qu'il correspond au $\rho H$ des particules focalisées (point A de la igure 4). Les valeurs trouvées ont été portées dans le tableau V où lles ont été comparées aux valeurs prévues théoriquement.

TABLEAU V

| Raie Auger | Énergie théorique | Énergie expérimentale |
|---|---|---|
| $KL_IL_I$ | 6,682 kev | 6,732 kev |
| $KL_IL_{II}$ | 6,835 | 6,846 |
| $KL_IL_{III}$ | 6,858 | |
| $KL_{II}L_{II}$ | 6,981 | |
| $KL_{II}L_{III}$ | 7,004 | 7,016 |
| $KL_{III}L_{III}$ | 7,023 | |

Cette comparaison nous a permis de préciser les énergies de liaison 'un atome de cuivre ionisé ; en employant les notations de Bergström t Hill, nous pouvons écrire que l'énergie d'un électron Auger du roupe KLL est déterminée par :

$$E(K)_Z - E(L_n)_Z - E(L_m)_{Z+\Delta Z} \qquad n, m = I, II, III.$$

$E(K)_Z$, $E(L_n)_Z$ désignant les énergies de liaison des électrons des couhes K et $L_n$ d'un atome de numéro atomique Z et $E(L_m)_{Z+\Delta Z}$ l'énergie e liaison d'un électron de la couche $L_m$ du même atome ionisé.

Les valeurs théoriques portées dans le tableau V ont été calculées vec $\Delta z = 1$, les valeurs expérimentales portées en regard nous ont onduit à admettre une valeur $\Delta Z \cong 0{,}5$ pour la couche $L_I$ et une aleur de $\Delta Z = 1$ pour les couches $L_{II}$ et $L_{III}$.

Nous pouvons enfin donner une idée de la structure du groupe KLM n nous rapportant aux intensités théoriques de raie calculées par Pinnerle ($P_1$). Le premier groupe $\rho H \cong 298$ correspond à $KL_IM_{II,III}$ et le second $\rho \cong 301{,}5$ plus important à $KL_{II}M_{II,III}$ et $KL_{III}M_{II,III}$.

## Électrons Auger-K et électrons de conversion du cobalt 57.

***Introduction.*** — Le noyau du cobalt 57 de période 267 jours se désin tègre principalement par capture K, un groupe de positrons de 320 kev a été signalé par plusieurs auteurs ($C_4$,$C_3$). Ces désintégrations laissen le noyau $^{57}Fe$ dans un état excité de 136 kev. Il peut revenir à son éta fondamental soit par émission d'un $\gamma$ unique ($\gamma_2$) soit par émission d deux $\gamma$ en cascade de 122 et 14 keV que nous désignerons par $\gamma_1$ et $\gamma_3$ L'existence de ces rayonnements a été confirmée par plusieurs auteurs Certains d'entre eux ont employé des spectromètres à lentille ($C_4$, $C_3$ dont les pouvoirs de résolution étaient à peine suffisants pour sépare les raies de conversion dans la couche K de $\gamma_1$ et $\gamma_2$. Alburger e Grace ($A_1$) ont apporté une contribution importante à l'étude des niveau excités du $^{57}Fe$ en étudiant au moyen d'un compteur proportionnel le rayonnements $\gamma$ pour déterminer le rapport $\frac{I(\gamma_2)}{I(\gamma_1)}$. Plus récemment Kork Brice et Schmid ($C_2$) ont repris l'étude du cobalt 57 au moyen d'u spectrographe à double focalisation ; leurs résultats enregistrés par l méthode photographique étaient contestables comme il sera démontr dans la discussion de cette étude.

Le travail exposé ici a eu pour objet une étude des électrons d conversion et des électrons Auger-K accompagnant la désintégratio du cobalt 57.

***Préparation du cobalt 57.*** — Le cobalt a été préparé au cyclotro d'Amsterdam par la réaction $^{56}_{26}Fe$ $(d,n)$ $^{57}_{27}Co$ ; son activité spécifiqu était de 15 curies/gramme. Cette préparation conduisait à la formatio de quantités importantes de $^{56}Co$ et de traces de $^{58}Co$ ; ceci était san inconvénient pour l'étude des électrons de conversion du $^{57}Co$ mais le électrons Auger-K observés provenaient des 3 nuclides $^{56,57,58}Co$, ce qu empêchait de tirer des conclusions quantitatives sur le nombre d'élec trons Auger par désintégration.

***Methodes expérimentales.*** — *Sources et fenêtres de compteu employées.* — Parmi les sources préparées (chap. II, sect. III) 3 ont ét retenues :

— source (*a*) : largeur 2 mm, activité 2,3 μC ;
— source (*b*) : largeur 2 mm, activité 32 μC ;
— source (*c*) : largeur 4 mm, activité 8 μC.

La source (*a*) a été réservée à l'étude des électrons Auger et les 2 autr à celle des électrons de conversion.

L'épaisseur des fenêtres de compteur employées nous évitait les co rections d'absorption. Pour les mesures effectuées avec la source (*b*) compteur était obturé par une fenêtre de formwar de 30 μg/cm² san support intermédiaire sur toute l'étendue exposée au faisceau électron

ue. Pour les mesures effectuées avec les sources (*a*) et (*c*) dans le omaine des basses énergies ($< 7$ kev) nous avons employé des fenêtres e formwar de 10 $\mu$g/cm² déposées sur des grilles de lecktromesh transarente à 50 p. 100.

*Réglage du spectromètre. — a) Luminosité et pouvoir séparateur.* — Pour les sources (*a*) et (*b*), à une largeur de source $2s = 2$ mm corespond un facteur de transmission de $6{,}2 . 10^{-3}$ et un pouvoir séparaeur théorique : $\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = 3{,}1 . 10^{-3}$.

Pour la source (*c*) à une largeur de 4 mm correspond un facteur de ransmission de $9 . 10^{-3}$ et un pouvoir séparateur théorique :

$$\frac{\Delta(\rho H)}{\rho H} = 6{,}2 . 10^{-3}.$$

b) *Etalonnage de l'appareil.* — Il a été effectué au moyen des aies F et A du thorium B ; les sources employées ont été préparées par vaporation sous vide du dépôt actif, du thorium, le dispositif d'évapoation et de repérage de la source étant rigoureusement le même que our le cobalt.

Pour mesurer l'énergie d'une raie de conversion du cobalt son profil st relevé dans les mêmes conditions que celui de la raie F ou A abscisses : intensités du courant dans les bobines du spectromètre ; rdonnées : taux de comptage après déduction du fond continu pour

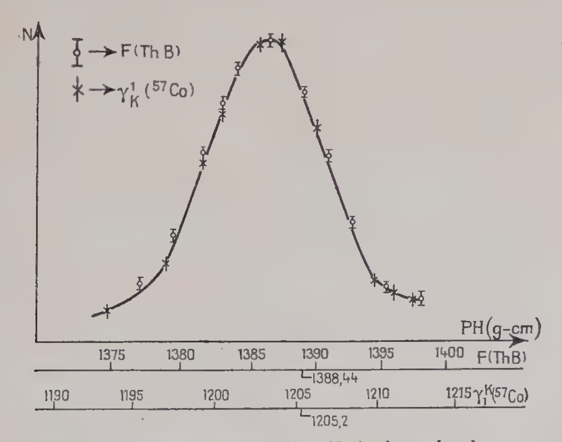



Fig. 21. — $^{57}$Co : mesure précise du $\rho$H de la raie de conversion $\gamma_K^1$ par comparaison avec la raie F du ThB.

a raie F). On fait ensuite coïncider par tâtonnements successifs les rofils des deux raies en modifiant les abscisses et ordonnées. Lorsque e résultat est atteint le rapport des intensités portées en abscisses est gal à celui des $\rho$H des deux raies, d'où celui de la raie cherchée. La

figure 21 représente la comparaison du profil de la raie F du ThB ($\rho H$ = 1 388,44 gauss-cm d'après Siegbahn) avec celui de la raie de conversion dans la couche K du $\gamma$ de 122 kev. La précision atteinte est de $2,5 . 10^{-4}$, à cette précision les corrections de dilatation des bobines sont négligeables.

Cette méthode est d'autant plus précise que la source employée présente de bonnes qualités notamment une grande activité spécifique et une faible densité superficielle ; ainsi la source (*c*) plus large que la source (*b*) mais dont la densité superficielle était huit fois plus faible présentait la meilleure garantie pour la mesure précise des énergies des raies de conversion et pour en déduire celle des rayonnements $\gamma$ correspondants.

***Etude des électrons Auger du cobalt 57.*** — Cette étude a été effectuée avec la source (*a*) et les résultats obtenus sont portés sur le graphique 22.

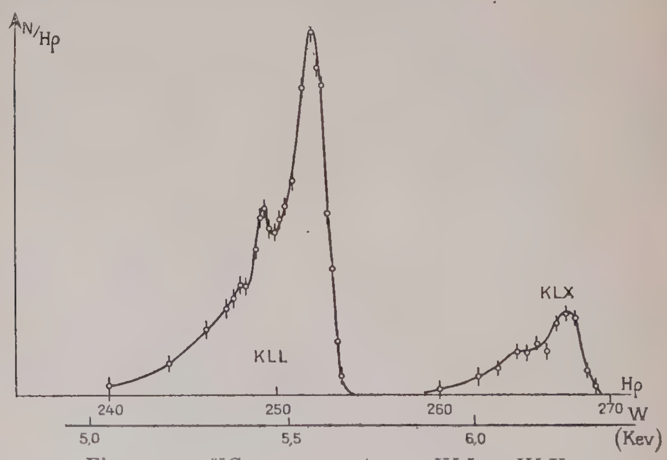



Fig. 22. — $^{57}$Co : groupe Auger KLL et KLX.

Seuls les groupes KLL et KLX ont pu être relevés : le groupe KXY très faible est masqué par le pied de la raie de conversion de $\gamma_3$ dans la couche K. La bonne activité spécifique de la source et sa faible épaisseur nous ont permis de séparer complètement les groupes KLL et KLX mais ont été insuffisantes pour la séparation des raies formant ces groupes.

L'intensité relative de ces deux groupes qui a pu être ainsi déterminée est :

$$\text{KLL} : \text{KLX} = 1 : 0{,}20 \pm 0{,}01.$$

On peut reporter sur le graphique 23 les valeurs obtenues pour l

rapport des intensités KLL/KLX en fonction du nombre atomique. Nous avons fait figurer les valeurs que nous avons obtenues pour $Z = 26$ et $Z = 29$, ainsi que celles données par différents auteurs en particulier Broyles, Thomas et Haynes ($B_2$) pour $Z = 48$, $Z = 55$, $Z = 79$. Les valeurs indiquées se placent très approximativement sur une droite passant par l'origine.

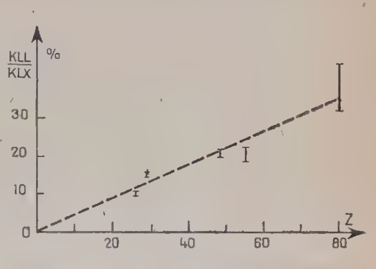



Fig. 23. — Rapport KLL/KLX en fonction de Z.

On a pu également déterminer les intensités des groupes de raies suivants :

$$KL_IL_I/KL_IL_{II} + KL_IL_{III}/KL_{II}L_{II} + KL_{II}L_{III} + KL_{III}L_{III} = 1/2,3 \pm 0,20/6,6 \pm 0,6.$$

Si l'on compare l'intensité relative $\tau$ des deux premiers groupes par rapport au dernier, pour différentes valeurs de Z, on constate qu'elle diminue régulièrement avec Z. C'est ce que nous avons fait dans le tableau VI suivant où figurent les valeurs relatives de ces deux groupes pour 4 valeurs de Z.

Tableau VI

| Z | 26 | 29 | 47 | 83 |
|---|---|---|---|---|
| Réf.<br>$\tau$ | ($B_{10}$)<br>0,5 | ($M_{10}$)<br>0,58 | ($J_2$)<br>0,6 | ($M_3$)<br>1,47 |

On a pu déterminer l'énergie correspondant au maximum de ces trois groupes suivant un processus déjà indiqué, on a ensuite comparé

Tableau VII

| Raie Auger | Énergie théorique | Énergie expérimentale |
|---|---|---|
| $KL_IL_I$ | 5,342 kev | 5,376 kev |
| $KL_IL_{II}$ | 5,476 | 5,446 |
| $KL_IL_{III}$ | 5,491 | |
| $KL_{II}L_{II}$ | 5,597 | 5,570 |
| $KL_{II}L_{III}$ | 5,612 | |
| $KL_{III}L_{III}$ | 5,625 | |

ces valeurs aux valeurs prévues théoriquement. Nous avons groupé les résultats dans le tableau VII.

Les valeurs théoriques ont été calculées d'après la formule :

$$W_{KL_nL_m} = E(K)_Z - E(L_n)_Z - E(L_m)_{Z+\Delta Z} \quad \text{avec} \quad Z = 26$$

où nous avons employé les notations de Bergström et Hill déjà définies en prenant $\Delta Z = 1$ ; pour les deux groupes de plus grande énergie la valeur expérimentale est nettement inférieure à la valeur théorique ; comme $\Delta Z$ ne peut avoir une valeur supérieure à 1 il semble que l'écart doive être attribué au ralentissement des électrons dans l'épaisseur de la source ; il se traduit par l'élargissement observé des raies.

### *Etude des électrons de conversion.*

Energie des rayonnements $\gamma$. — Comme nous l'avons déjà souligné, la source (*c*) dont la densité superficielle était beaucoup plus faible que celle de la source (*b*) devait nous permettre d'atteindre le maximum de précision pour la détermination des énergies des raies de conversion.

Dans le tableau VIII nous avons fait figurer comparativement les énergies des raies de conversion K obtenues en employant ces deux sources :

Tableau VIII

| Source | (*b*) | (*c*) |
|---|---|---|
| $\gamma_K^1$ | 114,62 ± 0,03 kev | 114,83 ± 0,03 kev |
| $\gamma_K^2$ | 129,00 ± 0,03 | 129,20 ± 0,03 |
| $\gamma_L^3$ | 13,32 ± 0,02 | 13,53 ± 0,01 |

On remarquera que les valeurs obtenues avec la source (*b*) sont systématiquement plus faibles, ce qui traduit la perte d'énergie dans l'épaisseur de la source ; d'autre part les profils des raies de conversion relevés avec cette source sont étalés du côté des faibles énergies et leur comparaison avec la forme théorique des raies pourrait conduire à des résultats moins précis pour la détermination des énergies.

Des valeurs obtenues pour la source (*c*) nous avons déduit les énergies W des rayonnements $\gamma$ correspondants et nous les avons portées dans le tableau IX où l'on peut les comparer avec celles obtenues par différents auteurs au cours d'études récentes.

Le principe de combinaison est rigoureusement vérifié : la somme des énergies de $\gamma_1$ et $\gamma_3$ est égale à celle de $\gamma_2$.

$$W(\gamma_2) = W(\gamma_3) + W(\gamma_1) = 14{,}37 + 121{,}94 = 136{,}31 \text{ kev.}$$

TABLEAU IX

| Références / W(γ) | A | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | Présent travail |
|---|---|---|---|---|---|
| $W(\gamma_1)$ | 122,8 | 119 | 122,8 | 123 ± 2 | 121,94 ± 0,03 kev |
| $W(\gamma_2)$ | 137,6 | 133 | 137,4 | 137 ± 2 | 136,31 ± 0,03 |
| $W(\gamma_3)$ | | | 14,6 | | 14,37 ± 0,01 |

NATURE DES RAYONNEMENTS. — La disposition des niveaux excités du fer 57 est bien établie mais l'attribution des polarités aux différents rayonnements est encore discutée.

La mesure par Deutsch et Wright ($D_1$) de la durée de vie de l'état excité de 14 kev a conduit Goldhaber et Sunyar ($G_1$) à attribuer le caractère $M_1$ à $\gamma_3$. La nature des transitions attribuées à $\gamma_1$ et $\gamma_2$ doit apporter le même changement de parités, ces transitions doivent être soit $M_1$ et $E_2$ soit $E_1$ et $M_2$. Alburger et Grace ($A_2$) ont pu mesurer les coefficients de conversion K de $\gamma_1$ et $\gamma_2$ ils ont trouvé que celui de $\gamma_2$ est beaucoup plus élevé que celui de $\gamma_1$ et ils en ont déduit qu'il fallait attribuer à $\gamma_2$ le caractère $E_2$.

TABLEAU X

| | $E_1$ | | $M_1$ | | $E_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $(\alpha_1)_K$ | $(\alpha_1)_L$ total | $(\beta_1)_K$ | $(\beta_1)_L$ total | $(\alpha_2)_K$ | $(\alpha_2)_L$ total |
| $\gamma_3$ (14,37 kev) | 12,9 | 1,147 | 7,67 | 0,713 | | |
| $\gamma_1$ (121,94 kev) | $2{,}04 . 10^{-2}$ | $1{,}79 . 10^{-3}$ | $1{,}86 . 10^{-2}$ | $1{,}67 . 10^{-3}$ | | |
| $\gamma_2$ (136,31 kev) | | | | | 0,138 | $1{,}2 . 10^{-2}$ |

Ces résultats ont été contestés par Kork, Brice et Schmid ($C_2$) qui ont trouvé pour $\gamma_3$ un rapport K/L trop faible pour une transition $M_1$ et ont donc proposé d'attribuer à $\gamma_1$ et $\gamma_3$ le caractère $E_1$, laissant à $\gamma_2$ le caractère $E_2$.

a) *Détermination théorique des coefficients de conversion et des rapports K/L.* — Les coefficients théoriques de conversion ont été

calculés par interpolation graphique dans les tables de Rose. Cette opération ne présentait pas de difficultés pour $\gamma_1$ et $\gamma_2$ ; par contre pour $\gamma_3$ elle nécessite une extrapolation qui a été faite en portant sur un graphique $\log \beta_1$ en fonction de $\frac{Z^2}{E}$. Les valeurs des coefficients de conversion concernant les transitions envisagées pour expliquer les résultats expérimentaux ont été rassemblées dans le tableau X. Les rapports K/L s'en déduisaient facilement et les valeurs trouvées figurent sur le tableau XI en regard des résultats expérimentaux.

TABLEAU XI

| Transitions | Valeurs théoriques | | | Valeurs expérimentales | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_1$ | $M_1$ | $E_2$ | | | | |
| Références | | | | $C_1$ | $A_2$ | $C_2$ | Présent travail |
| $\left(\frac{n_K}{n_L}\right)_3 = \left(\frac{K}{L}\right)_3$ | 11,25 | 10,75 | | | | 3 | 8,93 ± 0,14 |
| $\left(\frac{L}{M}\right)_3$ | | | | | | 4 | 9,1 ± 0,5 |
| $\left(\frac{K}{L}\right)_1$ | 11,4 | 11,2 | | 6,3 | 8,2 | 11 | 6,7 ± 0,6 |
| $\left(\frac{K}{L}\right)_2$ | | | 11,5 | 5,2 | 7,7 | 10 | 8,2 ± 0,5 |
| $T = \frac{(n_K)_3}{(n_K)_1}$ | 42,5 | 44,5 | | | | | 49,6 ± 1 |
| $\frac{(n_K)_1}{(n_K)_2}$ | | | | | | | 1,17 ± 0,06 |

Pour les deux $\gamma$ en cascade, il est intéressant de calculer théoriquement le rapport T des nombres d'électrons comptés dans les deux raies de conversion K.

Soient $n_K$, $n_L$ les nombres d'électrons de conversion correspondant aux différentes couches, N le nombre de quanta. On écrit que le nombre de transitions conduisant du niveau de 136 kev à celui de 14 kev

est égal au nombre de celles qui ramènent le noyau de ce dernier niveau à l'état fondamental :

$$(N + n_K + n_L + \ldots)_1 = (N + n_K + n_L + \ldots)_3$$

$$T = \frac{(n_K)_3}{(n_K)_1} = \frac{(1 + N/n_K + n_L/n_K + \ldots)_1}{(1 + N/n_K + n_L/n_K + \ldots)_3}$$

$N/n_K$ est l'inverse du coefficient de conversion $(\alpha_1)_K$ ou $(\beta_1)_K$ ; $n_L/n_K$ l'inverse du rapport K/L. Ces nombres ont tous été déterminés théoriquement sauf $\left(\frac{n_M}{n_K}\right)_1$ que nous négligeons et $\left(\frac{n_M}{n_K}\right)_3$ pour lequel nous prendrons la valeur expérimentale approchée 0,01.

Dans l'hypothèse de deux transitions $M_1$ il vient alors $T = 44{,}5$. Ce résultat est à peine modifié si l'on prend pour les $n_L/n_K$ au lieu des valeurs théoriques les valeurs expérimentales : on trouve $T = 44$.

Dans l'hypothèse de deux transitions $E_1$ on trouve avec les valeurs théoriques $T = 42{,}5$, et $T = 41{,}8$ avec les valeurs expérimentales de $\frac{n_L}{n_K}$. Ces valeurs de T sont portées dans le tableau XI.

b) *Résultats expérimentaux.* — Les raies de conversion ont été

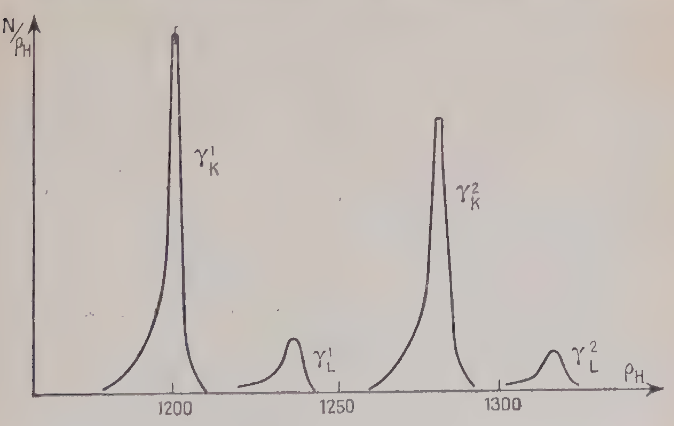



**Fig. 24.** — $^{57}$Co : raies de conversion K et L de $\gamma_1$ et $\gamma_2$.

étudiées avec les sources (*b*) et (*c*). La source (*b*) a permis la comparaison des raies K et L de $\gamma_1$ et $\gamma_2$ ainsi que celles des raies L et M de $\gamma_3$ ; certaines de ces raies sont peu intenses et l'intensité de la source (*b*) était nécessaire pour les compter avec une précision suffisante. La figure 24 représente le relevé des raies K et L de $\gamma_1$ et $\gamma_2$.

La source (*c*) a permis la comparaison des raies K et L de $\gamma_3$ et celles

des raies K de $\gamma_1$ et $\gamma_2$ ; la figure 25 montre le relevé des raies K et L de $\gamma_3$.

La mesure des aires des divers profils de raie sur un graphique où N/$\rho$H est porté en fonction de $\rho$H a fourni les divers rapports $\frac{n_K}{n_L}$ portés dans le tableau,

c) *Conclusions.* — Le rapport de K/L de $\gamma_3$ que nous avons obtenu

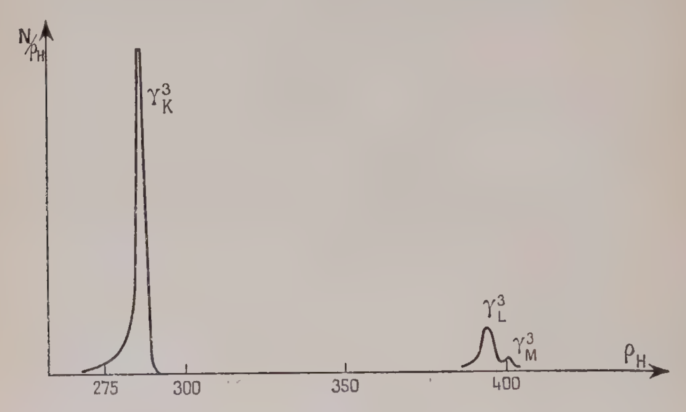



Fig. 25. — $^{57}$Co : raies de conversion K, L et M de $\gamma_3$.

est compatible avec l'hypothèse d'une transition $M_1$. La mesure des densités de noircissements d'un film photographique avait conduit Kork, Brice et Schmid à attribuer la valeur 3 à ce rapport K/L. Ce résultat semble avoir été établi sans tenir compte de la variation rapide de la sensibilité des émulsions photographiques dans ce domaine d'énergie. Mladjenovic et Slatis ($M_4$) trouvent en effet pour une certaine émulsion (Ilford Selochrome 120) une sensibilité qui décroît rapidement en dessous de 80 kev et devient très faible vers 10 kev. Nos résultats établis par dénombrement au compteur des électrons focalisés sont dans la limite des erreurs statistiques beaucoup plus précis. Ils sont en accord avec les conclusions de Goldhaber et Sunyar qui avaient attribué à $\gamma_3$ le caractère $M_1$.

La valeur expérimentale trouvée pour le rapport $T = \frac{(n_K)_3}{(n_K)_1}$ se rapproche davantage de la valeur théorique pour deux transitions de caractère $M_1$ ; ce qui renforce la conclusion émise pour $\gamma_3$ et confirme le caractère $M_1$ de $\gamma_1$.

Les rapports K/L expérimentaux relatifs à $\gamma_1$ et $\gamma_2$ ne semblent pas concorder avec les valeurs théoriques calculées ; toutefois ils sont en accord avec les résultats empiriques établis par Goldhaber et Sunyar ($G_1$).

Ces conclusions nous permettent d'adopter le schéma de désintégration du cobalt 57 proposé par Craseman et Manley ($C_3$) et porté sur la figure 26.

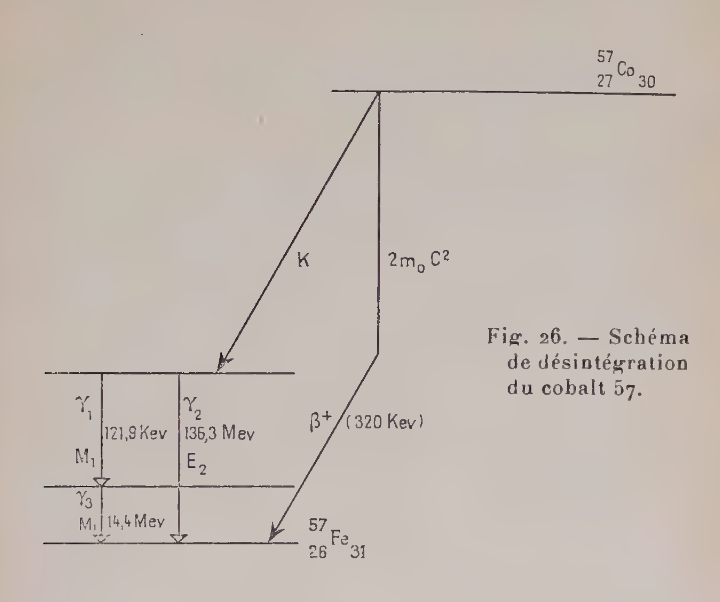



Fig. 26. — Schéma de désintégration du cobalt 57.

## RÉSUMÉ

Nous avons conçu et réalisé le premier spectromètre à double focalisation utilisant un circuit magnétique sans fer ($M_8$), nous avons obtenu la topographie désirée pour le champ magnétique par le calcul théorique du champ créé par des courants circulaires. Cet appareil s'est révélé particulièrement pratique pour les études effectuées à grand pouvoir séparateur ($2.10^{-3}$) dans le domaine des basses énergies. Nous avons mis au point des techniques permettant de préparer des sources radioactives uniformes à grande activité spécifique recueillies sur des supports de matière plastique de faible densité (10 $\mu g/cm^2$). Ces réalisations techniques nous ont permis d'effectuer les travaux suivants :

1° Nous avons étudié le back-scattering des électrons sur des supports de sources et nous en avons tiré des conclusions pour nos travaux de spectrographie. Des supports formés de matériaux légers (matières plastiques, Al) n'apportent pas de back-scattering pour des densités, de l'ordre de 10 $\mu g/cm^2$.

2° Nous avons étudié le groupe Auger-L du dépôt actif du tho-

rium ($M_{11}$) : le grand pouvoir séparateur de notre appareil nous a permis de dénombrer plus de 30 raies et d'en identifier la plupart. Nous avons pu vérifier que le nombre de vacances dans la couche L est en accord avec les prévisions théoriques.

3° Nous avons étudié les électrons Auger-K du zinc 65 ($M_{10}$) : nous avons pu séparer les groupes KLL, KLX et KXY, préciser la structure des groupes KLL et KLX et déterminer avec précision leur importance relative.

4° Nous avons étudié les électrons de conversion du cobalt 57 ($B_{10}$) : nous avons pu séparer parfaitement les raies de conversion K et L des trois $\gamma$ et déterminer avec précision leurs énergies. Nous avons pu confirmer le caractère dipolaire magnétique du $\gamma$ de 14,37 kev contesté par Cork, Brice et Schmid ($C_2$) et adopter le schéma de désintégration proposé par Craseman et Manley ($C_3$). Nous avons effectué une étude particulière des électrons Auger-K du cobalt 57.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES


$A_1$. D. Alburger et M. Grace. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 280.
$B_1$. I. Bergström et R. D. Hill. — *Ark. för Fys.*, 1954, **8**, n° 21.
$B_2$. C. D. Broyles, D. A. Thomas et S. Haynes. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 715.
$B_3$. E. H. C. Burhop. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **148** A, 272.
$B_4$. A. Bartlett et K. Baindridge. — *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 517.
$B_5$. P. Barreau, P. Leger, J. Moreau et P. Prugne. — *Jour. Phys. Rad.* 1954, **15**, 4 A.
$B_6$. W. Bothe. — *Z. Naturf.*, 1949, **4** *a*, 542.
$B_7$. J. Balfour. — *Jour. of. Sc. Inst.*, 1954, **25**, 395.
$B_8$. D. Black. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1936, **32**, 461.
$B_9$. D. K. Butt. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, A **63**, 986.
$B_{10}$. J. B. Bellicard et A. Moussa. — *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **241**, 1202.
$C_1$. D. Coster et R. Krönig. — *Physica*, 1935, **2**, 13.
$C_2$. J. M. Cork, M. K. Brice et L. C. Schmid. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 703.
$C_3$. B. Crasemen et D. Manley. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 66.
$C_4$. L. Cheng, J. Dick et J. Kurbatov. — *Phys. Rev.*, 1953, **88**, 887.
$D_1$. M. Deutsch et W. Wright. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 139.
$E_1$. C. D. Ellis. — *Proc. Roy. Soc.*, 1921, A **99**, 261.
$F_1$. A. Flammersfeld. — *Z. Phys.*, 1939, **114**, 227.
$G_1$. M. Goldhaber et A. Sunyar. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 906.
$H_1$. R. D. Hill. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 770.
$H_2$. A. Hedgran, K. Siegbahn et N. Svartholm. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, A **63**, 960.
$H_3$. P. Hubert. — *Jour. Rech. du C. N. R. S.*, 1948, **6**, 132.
$J_2$. F. A. Johnson et J. S. Foster. — *Can. Jour. Phys.*, 1953, **31**, 469.
$K_1$. E. H. Kennard et E. Ramberg. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 1040.
$K_2$. F. N. Kurie, J. S. Osaba et L. Slack. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 771
$K_3$ D. W. Kerst et R. Serber. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 53.
$K_4$. B. Kinsey. — *Can. Jour. Phys.*, 1948, **26**, 404.
$L_1$. T. R. Lyle — *Phil. Mag.*, 1902, **3**, 310.
$M_1$. H. Massey et E. Burhop. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1936, **32**, 461.
$M_2$. J. W. Mihelich. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 415.
$M_3$. M. Mladjenovic et H. Slatis. — *Ark. för Fys.*, 1954, **8**, 63.
$M_4$. H. Massey et E. Burhop. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **153**, 661.
$M_5$. A. Moussa et J.-B. Bellicard. — *Jour. Rech. C. N. R. S.*, 1952, **18**, 131.
$M_6$. A. Moussa et J.-B. Bellicard. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 1681.
$M_7$. A. Moussa. — *Physica*, 1952, **18**, 1120.
$M_8$. A. Moussa et J.-B. Bellicard. — *Jour. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 85 A.
$M_9$. M. Mladjenovic. — *Jour. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 545.
$M_{10}$. A. Moussa, S. Haynes et J.-B. Bellicard. — *A paraître.*
$M_{11}$. A. Moussa et J.-B. Bellicard. — *C. R. Ac. Sc.*, 1956, **242**, 1136.
$P_1$. L. Pincherle. — *Nuovo Cimento*, 1935, **12**, 81.
$P_2$. P. Prugne et L. Lechauguette. — *Jour. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 563.

$P_3$. J. F. PERKINS et S. K. HAYNES. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 687.
$R_1$. M. E. ROSE et AL. — *Beta and gamma spectroscopy*, edited by Kai Siegbahn Amsterdam, 1955.
$R_2$. J. REITZ. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 10.
$R_3$. E. RUTHERFORD, J. CHADWICK et C. D. ELLIS. — *Radiations from radio-active substances*, 508-513.
$S_1$. N. SVARTHOLM et K. SIEGBAHN. — *Ark. Mat. Fys.*, 1946, **33** A, nº 21.
$S_2$. R. STEFFEN, O. HUBER et F. HUMBEL. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 16.
$S_3$. N. SVARTHOLM. — *Ark. Mat. Phys.*, 1949, **33** A, nº 24.
$S_4$. F. SCHULL et D. DENNISON. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 681 et **72**, 256.
$S_5$. K. SIEGBAHN. — *Physica*, 1952, **18**, 1043.
$S_6$. K. SIEGBAHN et K. EDVARSON. — *A paraître.*
$S_7$. H. SELIGER. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 408.
$S_8$. J. SURUGUE. — *Ann. Phys.*, 1936-1937, **8**, 484.
$S_9$. H. SLATIS et M. MLADJENOVIC. — *Jour. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 638.
$S_{10}$. E. SEGRE et A. HELMOLTZ. — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 282.
$T_1$. J. THIBAUD. — *Thèse Paris*, 1925.
$T_2$. J. THIBAUD. — *Jour. Phys. Rad.*, 1925, **6**, 334.
$T_3$. H. TRALLI et G. H. GOERTZEL. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 399.
$T_4$. H. TAYLOR et N. MOTT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A **138**, 665.
$V_1$. S. VUCCINO. — *Jour. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 543.
$V_2$. VALADARES. — *Jour. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 542.
$W_1$. H. C. WOLFE. — *Phys. Rev.*, 1943, **43**, 221.
$W_2$. G. WENTZEL. — *Z. Phys.*, 1927, **43**, 524.
$W_3$. J. W. WEYMOUTH. — *Phys. Rev.*, 1952, **84**, 766.
$Y_1$. T. YUSSA. — *Physica*, 1952, **18**, 1265.

---

*Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1957. 2e TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 2637. MASSON ET Cie, ÉDITEURS. PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566). LAVAL, Nº 3576. — 7-1957.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THÉORIQUE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES MOLÉCULAIRES

Par J. TILLIEU

## SOMMAIRE



(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 15 juin 1956.

## I. — INTRODUCTION

Un système de particules (atome ou molécule), supposé dans son état fondamental d'énergie minimum $E_0$, subit une perturbation lorsqu'il est soumis à un champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ et l'énergie prend dans ces conditions la valeur :

$$E = E_0 - \vec{M}_1\vec{\mathcal{H}} - 1/2\,\vec{M}_2\vec{\mathcal{H}} \qquad (1)$$

où $\vec{M}_1$ est le moment magnétique permanent et $\vec{M}_2$ le moment magnétique induit.

L'existence d'un moment permanent $\vec{M}_1$ entraîne le phénomène de paramagnétisme, présenté seulement par un nombre assez restreint de molécules ($O_2$, $O_3$, NO, certains métaux et sels). Nous n'étudierons pas ici de tels systèmes, comportant toujours soit des électrons à spins non appariés, soit encore un moment orbital non nul.

Pour les substances à moment permanent nul, le moment induit $\vec{M}_2$ est le seul facteur important et le phénomène universel du diamagnétisme devient expérimentalement observable. Lorsque le champ magnétique appliqué reste assez faible, le moment induit peut être considéré comme relié au champ d'une manière linéaire, suivant :

$$\vec{M}_2 = \vec{\vec{\chi}}\,\vec{\mathcal{H}} \qquad (2)$$

où le second membre est le produit contracté du vecteur $\vec{\mathcal{H}}$ par le ten

seur du second ordre $\vec{\vec{\chi}}$, de composantes $\chi_{uv}$ ($u$, $v = x$, $y$, $z$). La relation (2) équivaut aux autres relations :

$$M_{2u} = \sum_{v} \chi_{uv} \mathcal{H}_{v}. \tag{2'}$$

Le tenseur $\vec{\vec{\chi}}$ ainsi défini est le *tenseur des susceptibilités diamagnétiques ;* cette grandeur (ou ses invariants) intervient en théorie de l'effet Zeeman et joue un rôle fondamental en magnétochimie.

De nombreux travaux expérimentaux ont permis de connaître les susceptibilités diamagnétiques des composés chimiques, principalement organiques. De l'ensemble de ces résultats ont pu être dégagées des relations empiriques d'additivité suffisamment précises, grâce auxquelles on peut calculer la susceptibilité d'une molécule à partir de divers incréments de susceptibilité associés aux atomes, liaisons ou groupements particuliers intervenant dans la structure. Ces divers incréments atomiques, de liaisons ou de structures forment la base des systématiques magnétochimiques [30] [31] [32]. La précision de celles-ci est satisfaisante et leur emploi fournit de précieuses indications sur les formules développées possibles d'un composé quelconque.

A côté de ce grand développement des travaux expérimentaux, les recherches théoriques sont demeurées relativement peu importantes. Elles n'ont conduit actuellement qu'à des formules générales pratiquement inapplicables d'une manière rigoureuse et, si divers auteurs ont tenté de les utiliser malgré tout, c'est toujours au moyen d'approximations assez arbitraires, donnant des résultats numériques le plus souvent en mauvais accord avec l'expérience. C'est ainsi que Coulson a trouvé, pour le méthane, une susceptibilité de $25,3.10^{-6}$ (meilleure valeur à comparer à la valeur expérimentale discutée 12,2 ou 15,4, valeur fournie par la systématique corrigée de Pascal [31]). La possibilité de l'existence des relations d'additivité, tout au moins approchées, n'apparaît d'ailleurs pas très clairement à partir de ces formules théoriques.

Le but précis du présent travail a été de chercher une méthode générale qui soit applicable d'une manière simple, et qui permette de réduire le désaccord considérable entre les valeurs théoriques et expérimentales. Pour cela, des formules donnant les composantes du tenseur des susceptibilités magnétiques ont tout d'abord été établies dans des cas suffisamment généraux, puisque les conditions à observer sont au nombre de deux seulement : 1) le moment magnétique permanent doit être nul (absence de paramagnétisme du 1$^{er}$ ordre) ; 2) le système étudié doit pouvoir être décrit, dans son état non perturbé, par une fonction d'onde réelle, ce qui est le cas d'ailleurs de la grande majorité des molécules minérales et organiques. Pour bien montrer l'intérêt des formules générales ainsi établies, celles-ci ont été appliquées, en

utilisant quelques approximations suffisamment naturelles, à la molécule d'hydrogène et à la série des carbures aliphatiques saturés ou insaturés. Pour ces derniers, les résultats numériques sont voisins des résultats expérimentaux, l'écart relatif est souvent inférieur à 1 p. 100 et n'a jamais dépassé 5 p. 100 pour tous les exemples étudiés. Les formules approximatives obtenues pour le calcul des susceptibilités des liaisons de valence ont encore le mérite d'être très simples et de permettre de tout déduire des moments principaux d'inertie électronique. Enfin des relations d'additivité sont démontrables dans le cadre de certaines approximations portant sur la fonction d'onde utilisée pour décrire le système atomique ou moléculaire.

On peut donc considérer que le présent travail pose les bases et fournit les premiers développements d'une véritable systématique magnétochimique théorique dont les résultats sont presque en aussi bon accord avec l'expérience que les systématiques d'origine purement expérimentale.

## II. — Position du problème. Historique des travaux antérieurs.

**Nature des grandeurs étudiées.** — Le problème posé consiste à calculer les composantes $\chi_{uv}$ du tenseur des susceptibilités, composantes que l'on peut supposer complexes *a priori* :

$$\chi_{uv} = \chi^s_{uv} + i\chi^a_{uv}. \quad (1)$$

L'énergie de la molécule perturbée par le champ magnétique est :

$$E = E_0 - 1/2\, \vec{M}_2 \vec{\mathcal{H}} = E_0 - 1/2\, \vec{\vec{\chi}}(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) = E_0 - 1/2 \sum_{u,v} \chi_{uv} \mathcal{H}_u \mathcal{H}_v \quad (2)$$

(La notation $\vec{V} \otimes \vec{W}$ désigne le produit tensoriel des vecteurs $\vec{V}$ et $\vec{W}$, c'est-à-dire le tenseur de composantes $V_u W_v$).

L'énergie E doit évidemment être réelle ; en portant (1) dans (2), cette condition fournit les relations :

$$\chi_{uv} + \chi_{vu} = \text{quantité réelle}$$

d'où :

$$\chi^a_{uv} = -\chi^a_{vu}. \quad (3)$$

D'autre part, puisque les parties réelles $\chi^s_{uv}$ et $\chi^s_{vu}$ figurent dans (2) uniquement par leur somme et que tous les résultats seront obtenus à partir de calculs portant sur l'énergie, il n'y a pas d'inconvénients à prendre :

$$\chi^s_{uv} = \chi^s_{vu}. \quad (4)$$

Il convient donc de décomposer le tenseur des susceptibilités en deux parties :

1) une partie imaginaire antisymétrique que la méthode utilisée ne permet pas d'atteindre et qui intervient peut-être dans certains phénomènes, d'une manière analogue au rôle joué par la composante imaginaire de la polarisabilité électrique dans la théorie du pouvoir rotatoire naturel [29] ;

2) une partie réelle symétrique sur laquelle porteront tous les calculs effectifs et qui sera désormais identifiée au tenseur des susceptibilités.

Le tenseur symétrique $\overrightarrow{\overrightarrow{\chi}}$ possède 6 composantes indépendantes $\chi_{uv}$ et ses composantes propres (ou principales) seront notées $\bar{\chi}_{xx}$, $\bar{\chi}_{yy}$ et $\bar{\chi}_{zz}$. On peut atteindre expérimentalement surtout certains invariants du tenseur :

1) sa trace ou susceptibilité moyenne :

$$\chi = 1/3(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) = 1/3(\bar{\chi}_{xx} + \bar{\chi}_{yy} + \bar{\chi}_{zz}). \tag{5}$$

$\chi$ est la grandeur mesurée par la magnétochimie ;

2) l'anisotropie diamagnétique $\Delta$ donnée par :

$$\left.\begin{aligned} 2\Delta^2 &= 3\sum_{u,v}\chi_{uv}\chi_{vu} - \Big(\sum_u \chi_{uu}\Big)^2 = 3\sum_{u,v}\chi_{uv}^2 - \Big(\sum_u \chi_{uu}\Big)^2 \\ &= 2\chi_{xx}^2 + 2\chi_{yy}^2 + 2\chi_{zz}^2 + 6\chi_{xy}^2 + 6\chi_{xz}^2 + 6\chi_{yz}^2 - 2\chi_{xx}\chi_{yy} - 2\chi_{xx}\chi_{zz} - 2\chi_{yy}\chi_{zz} \\ &= (\bar{\chi}_{xx} - \bar{\chi}_{yy})^2 + (\bar{\chi}_{xx} - \bar{\chi}_{zz})^2 + (\bar{\chi}_{yy} - \bar{\chi}_{zz})^2 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

lorsque l'on utilise la notation de Placzek. Ce deuxième invariant peut être déterminé en effectuant des mesures sur des cristaux réguliers, si les positions des molécules dans la maille cristalline sont elles-mêmes connues ;

3) le 3e invariant indépendant constitué par le déterminant des composantes $\chi_{uv}$ n'intervient pour l'instant dans aucun phénomène ou théorie de manière explicite.

Enfin nous n'envisagerons que la perturbation provoquée par un champ uniforme, constant et suffisamment faible pour que $\chi$ puisse être considérée comme constante, complètement indépendante de l'intensité du champ.

*En résumé,* la susceptibilité magnétique étudiée présente les caractères essentiels suivants :

1) elle est représentable par un tenseur symétrique du second ordre ;
2) les composantes du tenseur sont toutes réelles ;
3) elle est indépendante de l'intensité du champ magnétique appliqué, et calculée pour un champ uniforme et constant.

Remarquons enfin que les grandeurs introduites ici concernent une molécule individuelle ; pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux, il convient de passer à la susceptibilité de la molécule-gramme (valeurs molaires) ou plus rarement à la susceptibilité de l'unité de volume.

**Équations du problème.** — Le comportement mécanique d'un système atomique ou moléculaire constitué par $n$ particules de masse $m_j$ et de charge électrique $e_j$, soumis à un champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ sera décrit par la fonction hamiltonienne classique [47] :

$$\mathrm{H}_{\mathrm{cl}} = \sum_{j=1}^{n} \left\{ \frac{1}{2m_j} \vec{p}_j^{\,2} - \frac{\vec{\mathcal{H}} e_j}{2m_j c^2} (\vec{r}_j \wedge \vec{p}_j) + \frac{e_j^2}{8m_j c^2} (\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r}_j)^2 \right\} + \mathrm{V} \qquad (7)$$

où le champ $\vec{\mathcal{H}}$ dérive du potentiel-vecteur $\vec{\mathrm{A}}$ ($\vec{\mathcal{H}} = \mathrm{rot}\,\vec{\mathrm{A}}$) choisi sous la forme :

$$\vec{\mathrm{A}} = \sum_j \vec{\mathrm{A}}_j = \sum_j 1/2\, \vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r}_j, \qquad (8)$$

le vecteur position $\vec{r}_j$ pouvant être pris à partir d'une origine quelconque des coordonnées. Les termes du second degré en $\vec{\mathcal{H}}$ de (7) proviennent du fait que le moment conjugué de la coordonnée $\vec{r}_j$ est $\vec{p}_j = m d\vec{r}_j/dt + e_j/c\vec{\mathrm{A}}_j$ et non simplement $m_j d\vec{r}_j/dt$.

On obtient l'opérateur hamiltonien correspondant à $\mathrm{H}_{cl}$ en effectuant la substitution habituelle :

$$\vec{p}_j \to \frac{h}{2\pi i} \overrightarrow{\mathrm{grad}_j}$$

ce qui conduit à :

$$\mathrm{H}_{qt} = \mathrm{H}_0 - \sum_j \left[ \frac{\vec{\mathcal{H}} e_j h}{4\pi i m_j c} (\vec{r}_j \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}_j}) - \frac{e_j^2}{8m_j c^2} (\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r}_j)^2 \right] \qquad (9)$$

avec :

$$\mathrm{H}_0 = -\sum_j \frac{h^2}{8\pi^2 m_j} |\overrightarrow{\mathrm{grad}_j}|^2 + \mathrm{V} \qquad \text{(hamiltonien non perturbé)} \quad (10)$$

Lorsque le champ $\vec{\mathcal{H}}$ est supposé appliqué suivant la direction $Oz$, on retrouve sans difficulté les formules ayant servi à Van Vleck pour appliquer la théorie des perturbations.

En introduisant le moment orbital $\vec{\mathrm{M}}_j = \frac{h}{2\pi i} (\vec{r}_j \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}_j})$ et en tenant

compte de l'identité $(\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r_j})^2 = (\vec{r_j})^2(\vec{\mathcal{H}})^2 - (\vec{r_j} \otimes \vec{r_j})(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})$ on remarquera que l'équation (9) peut encore s'écrire :

$$H_{qt} = H_0 - \sum_j \left[ \frac{e_j}{2m_jc} \vec{\mathcal{H}}\vec{M}_j - \frac{e_j^2}{8m_jc^2} \left\{ (\vec{r_j})^2(\vec{\mathcal{H}})^2 - (\vec{r_j} \otimes \vec{r_j})(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \right\} \right] \quad (9')$$

**Travaux en théorie classique.** — Nous rappelerons brièvement la théorie du diamagnétisme établie par Langevin [28] à partir de la mécanique et de l'électrodynamique classiques.

Le champ magnétique agit sur les électrons en mouvement appartenant à une molécule par l'apparition de forces nouvelles modifiant les orbites et provoquant un moment magnétique induit. D'après la loi de Lenz, ce moment induit est dirigé en sens inverse du champ, et le système considéré est par là même diamagnétique. Dans le cas d'un atome, le théorème de Larmor (qui est exact dans la mesure où l'on néglige le mouvement du noyau et les termes en $\vec{\mathcal{H}}^2$) permet de montrer qu'il apparaît, pour un électron se déplaçant sur une orbite plane de rayon vecteur $\rho_j = (x_j^2 + y_j^2)^{1/2}$, un moment orbital $\frac{\mathcal{H}e}{2c}\rho_j^2$, donc un moment magnétique $\frac{\mathcal{H}e^2}{4mc^2}\rho_j^2$. Pour un ensemble N d'atomes identiques et orientés au hasard, le moment observé sera :

$$-\frac{Ne^2\mathcal{H}}{4mc^2}\sum_j \overline{\overline{\rho_j^2}} = -\frac{Ne^2\mathcal{H}}{6mc^2}\sum_i \overline{\overline{r_j^2}},$$

où le double trait indique une moyenne statistique sur les N atomes, que l'on peut remplacer par une moyenne temporelle portant sur un seul atome. En remplaçant N par le nombre d'Avogadro-Lodschmidt L, on obtient la formule de Langevin donnant la susceptibilité moyenne molaire et valable pour les atomes ne présentant pas de moment magnétique permanent :

$$\chi = -\frac{Le^2}{6mc^2}\sum \overline{r_i^2}. \quad (11)$$

La théorie classique ne permet pas de déterminer avec précision les quantités $r_j$, mais ces valeurs peuvent être déduites des susceptibilités expérimentales et elles sont du même ordre de grandeur que les rayons atomiques déterminés à partir des mesures de viscosité ou par les spectres de diffraction X. Ceci montre que la théorie de Langevin doit bien correspondre à la tendance essentielle des phénomènes, mais il convient de remarquer ici que la formule de Langevin est seulement valable pour les atomes dans l'état $^1S$ ; elle ne peut s'appliquer rigou-

reusement aux molécules, même s'il n'existe pas de moment magnétique permanent.

Observons encore que la formule (11) peut être obtenue directement à partir de l'hamiltonien classique (7) en négligeant le terme du 1er degré en $\vec{\mathcal{H}}$, ce que le théorème de Larmor permet uniquement dans le cas des atomes.

**Travaux en mécanique quantique.** — ***Formules générales de Van Vleck.*** — Après l'apparition des mécaniques quantique et ondulatoire, la question de la susceptibilité a été principalement étudiée par Van Vleck qui a donné, dans divers articles parus en 1927-1928, les formules fondamentales reprises dans son ouvrage de base déjà cité, publié en 1932 [47]. Depuis cette date, la presque totalité des travaux théoriques sur le diamagnétisme ont été effectués en utilisant ces formules qui sont obtenues à partir de l'hamiltonien quantique (9) ou (9′) en se servant de la théorie des perturbations de Schrödinger [48].

La perturbation du second ordre de l'énergie fournit les composantes du tenseur des susceptibilités (à une symétrisation près sur $u$ et $v$) :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{uv} = &-\sum_j \frac{e_j^2}{4m_jc^2}(k \mid r_j^2\delta_{uv} - u_jv_j \mid k) \\ &+ 2\sum_{l\neq k} \frac{\left(l \left| \sum_j \frac{e_j}{2m_jc} \mathrm{M}_{ju} \right| k\right)\left(k \left| \sum_j \frac{e_j}{2m_jc} \mathrm{M}_{jv} \right| l\right)}{\mathrm{E}_l^{(0)} - \mathrm{E}_k^{(0)}} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

[De manière générale, la notation adoptée est celle de Dirac, soit pour un opérateur P quelconque $(k \mid \mathrm{P} \mid l) = \int \bar{\psi}_k^{(0)} \mathrm{P} \psi_l^{(0)} d\tau$].

Dans cette dernière expression, le 1er terme est fourni par l'approximation du 1er ordre à partir du terme en $\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}$ de l'hamiltonien (9), c'est un terme négatif, donc diamagnétique, que nous appellerons, par suite de son analogie formelle avec les résultats de la théorie classique, le terme de Langevin. Le 2e terme est fourni par l'approximation du 2e ordre à partir du terme en $\vec{\mathcal{H}}$ de (9) ; si la molécule est dans son état fondamental avant l'application du champ $\vec{\mathcal{H}}$, on a $\mathrm{E}_l^{(0)} - \mathrm{E}_k^{(0)} > 0$ et le 2e terme est sûrement positif pour les composantes $\chi_{uu}$ de la diagonale principale, c'est donc un terme de nature paramagnétique que nous appellerons le terme correctif paramagnétique (ou le terme correctif ou le terme supplémentaire) pour indiquer qu'il corrige la théorie de Langevin, inapplicable d'une manière directe aux molécules.

La susceptibilité moyenne est égale à la trace de $\overrightarrow{\overrightarrow{\chi}}$, soit :

$$\left.\begin{aligned}\chi &= -\sum_j \frac{e_j^2}{6m_jc^2}(k|r_j^2|k) + \frac{2}{3}\sum_{l\neq k}\frac{\left(l\left|\sum_j \frac{e_j}{2m_jc}\overrightarrow{M}_j\right|k\right)\left(k\left|\sum_j \frac{e_j}{2m_jc}\overrightarrow{M}_j\right|l\right)}{E_l^{(0)}-E_k^{(0)}} \\ &= -\sum_j \frac{e_j^2}{6m_jc^2}(k|r_j^2|k) + \frac{2}{3}\sum_{l\neq k}\frac{\left|\left(k\left|\sum_j \frac{e_j}{2m_jc}\overrightarrow{M}_j\right|l\right)\right|^2}{E_l^{(0)}-E_k^{(0)}}\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Remarques. — 1) D'après ce qui précède, on voit que la méthode des perturbations suppose que l'on connaît toutes les fonctions propres et les valeurs propres correspondantes pour le système non perturbé, ce qui n'est effectivement réalisé que dans le cas de l'atome d'hydrogène.

2) Le développement de la fonction d'onde perturbée suivant le système complet des fonctions $\psi_k^{(0)}$ implique que l'on tient compte du spectre continu du système au même titre que de son spectre discontinu, ce qui complique beaucoup les calculs, même dans le cas extrêmement simple de l'hydrogène.

Le fait de négliger le spectre continu est susceptible de provoquer des erreurs importantes, comme on peut le supposer par analogie avec une étude antérieure sur la polarisabilité électrique de l'atome d'hydrogène [40].

3) Enfin le problème mathématique de la convergence des séries infinies figurant dans (12) et (13) ne paraît pas élucidé et il est accompagné en pratique du problème de la rapidité de convergence, permettant seul d'apprécier le nombre de termes à conserver dans un calcul effectif.

4) Si la molécule envisagée ne présente pas de paramagnétisme du 1er ordre (c'est-à-dire lorsque $\left(k\left|\sum_j \frac{e_j}{2m_jc}\overrightarrow{M}_j\right|k\right) = 0$ et que le spin total est nul), elle se comporte en général comme diamagnétique, c'est-à-dire que le 1er terme de (13) l'emporte nettement sur le second, mais la susceptibilité « diamagnétique » calculée n'en comporte pas moins, en toute rigueur, l'existence des deux termes indiqués et il n'est pas légitime de négliger *a priori* le 2e terme, comme le font certains auteurs [16], dans un but de simplification.

5) On voit que les difficultés de calcul proviennent essentiellement du terme correctif paramagnétique. Notons cependant que ce 2e terme peut parfois être nul. Il faut pour cela que $\left(k\left|\sum \frac{e_j}{2m_jc}\overrightarrow{M}_i\right|l\right) = 0$ pour

toute valeur de $l$. Etant donnée la relation entre éléments matriciels :

$$\sum_l \left(k \left| \sum_j \frac{e_j}{2m_jc} \vec{M}_j \right| l\right)\left(l \left| \sum_j \frac{e_j}{2m_jc} \vec{M}_j \right| k\right) = \left(k \left| \sum_j \frac{e_j^2}{4m_j^2c^2} \vec{M}_j^2 \right| k\right)$$

il faut que $\left(k \left| \sum_j \frac{e_j^2}{4m_j^2c^2} \vec{M}_j^2 \right| k\right) = 0$. Mais dans la plupart des cas la valeur moyenne du moment magnétique peut être nulle sans que la valeur moyenne de son carré soit nulle. Les deux conditions ne sont remplies simultanément que dans le cas des atomes dans un état $^1S$ (voir Van Vleck, p. 277).

6) Enfin on peut montrer que la formule (13) prise avec ses deux termes est bien invariante par rapport à un changement quelconque de l'origine des coordonnées, tandis que si l'on se borne au seul 1^er^ terme, il peut y avoir une certaine ambiguïté, dans le cas des molécules, sur le choix du point de référence à partir duquel on mesure les vecteurs $\vec{r^j}$ (voir Van Vleck, p. 276).

***Application aux atomes et aux ions.*** — Il suffit de considérer ici les atomes et les ions dans l'état $^1S$ (moment orbital et spin totaux nuls), puisque pour les autres états, un paramagnétisme du 1^er^ ordre domine nettement les effets diamagnétiques et paramagnétiques du 2^e^ ordre.

Dans ce cas, en considérant seulement le mouvement des électrons, la relation (13) se réduit à la formule de Langevin-Pauli :

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum \overline{r_j^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_j (k \mid r_j^2 \mid k). \tag{14}$$

Cette formule est absolument analogue à celle de la théorie classique, mais la moyenne d'espace remplace la moyenne temporelle.

Le problème du calcul de la susceptibilité diamagnétique dépend dans ces conditions de la détermination d'une bonne fonction d'onde $\psi_k^{(0)}$ décrivant l'état de l'atome considéré. On trouvera dans Van Vleck (p. 206-215 et 223-224) et dans Allard [1] des résumés des principaux calculs théoriques effectués sur les atomes et les ions. Baber et Hassé [2] donnent également quelques résultats relatifs à He et $Li^+$.

***Application à la molécule d'hydrogène.*** — Dans le cas général des molécules, il faut prendre la formule (13) complète et l'on rencontre des difficultés pour le calcul du second terme. Aussi beaucoup d'auteurs négligent-ils ce 2^e^ terme, tandis que d'autres l'évaluent par des moyens souvent artificiels. Cette manière de procéder peut parfois se justifier pratiquement par la petitesse du terme paramagnétique par rapport au terme de Langevin. Mais nous verrons que dans certains cas elle peut

amener à un mauvais choix de l'origine des vecteurs $\vec{r_j}$ et à des résultats éloignés des valeurs expérimentales.

Un certain nombre de calculs ont été faits sur la molécule $H_2$, la plupart en utilisant les formules de Van Vleck et en évaluant le second terme de (13) de la manière suivante utilisée d'abord par Van Vleck et Franck [49] : les différents dénominateurs $E_l^{(0)} - E_k^{(0)} = h\nu_{kl}^{(0)}$ sont rem-

TABLEAU I

*Susceptibilité magnétique de* $H_2$, $D_2$ *et* HD.

| Fonction $\psi_0$ | $-\chi \times 10^6$ | | | Auteurs |
|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $D_2$ | HD | |
| — Fonction de Wang : $e^{-\alpha(r_{A1}+r_{B2})}e^{-\alpha+(r_{A2}+r_{B1})}$ | | | | |
| (Terme de Langevin seul) . . . . | 4,71 | | | Wang [50]. |
| (Terme de Langevin + terme paramagnétique). . . . . . . . . | 4,20 | | | Van Vleck-Franck [49]. |
| — Fonction $e^{-\beta(r_{A1}+r_{A2}+r_{B1}+r_{B2})}$ . | 3,96 | | | Wick [54]. |
| — Fonction de James et Coolidge : | | | | |
| (Terme de Langevin seul) . . . . | | | | Witmer [56]. |
| (Fonction à 1 terme) . . . . . | 4,75 | | | |
| (Fonction à 5 termes). . . . . | 4,02 | | | |
| (Fonction à 11 termes) . . . . | 3.99 | | | |
| (Fonction à 13 termes) . . . . | 3,99 | | | |
| (Terme de Langevin (F. à 11 termes) + terme paramagnétique (F. à 5 termes) . . . . . . . . . . . | 3,87-3,91 | | | Witmer [56*b*]. |
| *Id.* . . . . . . . | 3,87-3,83 | | | *Id.* [56*c*]. |
| *Id.* . . . . . . . | 3,965 | 3,93 | | *Id.* [56*d*]. |
| (Terme de Langevin (F. à 11 termes) + évaluation expérimentale du terme paramagnétique) . . . . . . . | 4,022 | 3,887 | 4,006 | *Id.* [56*e*]. |
| — Fonction de Rosen pour terme de Langevin + valeur de Van Vleck-Franck pour terme paramagnétique. . . . . | 3 4 | | | Hirschfelder [23]. |
| (Même chose avec fonction de Wang). | 3,6 | | | |
| — Fonction de Coulson : | | | | Steensholt [39]. |
| $(e^{-\delta\lambda}(1 + a\mu^2))$ . . . . . . . . . | 4,8 | | | |
| $(e^{-\delta\lambda}(1 + a\mu^2 + b\lambda))$ . . . . . . | 3,8 | | | |
| $(e^{-\delta\lambda}(1 + a\mu^2 + b\lambda + c\lambda^2 + d\lambda\mu^2))$ . | 3,8 | | | |
| — Fonction à 7 termes établie par Ishiguro (méthode de variation) . . | 4.0689 | 4,0306 | | Ishiguro et Koide [25]. |
| — Résultats expérimentaux . . . . . | 3.94 | | | Wills et Hector [22, 55] |
| | 3,99 | | | Sone [38]. |

placés par une fréquence commune $h\nu_1$, sorte de fréquence moyenne d'absorption, de façon que l'on puisse écrire :

$$\sum_{l \neq k} \frac{\left| \left( k \left| \sum_j \frac{e_j}{2m_j c} \vec{M}_j \right| l \right) \right|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} \simeq \frac{1}{h\nu_1} \sum_{l \neq k} \left| \left( k \left| \sum_j \frac{e_j}{2m_j c} \vec{M}_j \right| l \right) \right|^2$$

$$= \frac{1}{h\nu_1} \left( k \left| \sum \frac{e_j^2}{4m_j^2 c^2} \vec{M}_j^2 \right| k \right)$$

et il suffit alors de connaître la fonction $\psi_k^{(0)}$ de l'état non perturbé. La fréquence $\nu_1$ est estimée de manière approximative à partir de données sur la réfraction [49]. Cependant certains auteurs modifient cette valeur empirique de manière à obtenir un meilleur accord avec l'expérience, ce qui est toujours possible en ajustant convenablement le « paramètre » $h\nu_1$ mais de peu d'intérêt théorique.

Ishiguro et Koide [25] sont les seuls à notre connaissance à avoir calculé, par une méthode de variation, différentes propriétés magnétiques de $H_2$, dont la susceptibilité diamagnétique.

Le tableau I réunit les valeurs obtenues par les différents auteurs, ainsi que celles relatives à $D_2$ et HD lorsque l'on tient compte de la vibration des deux noyaux et que l'on effectue une moyenne sur la distance internucléaire.

***Application à la molécule d'azote.*** — Bonet et Bushkovitch [5] ont calculé le terme de Langevin et le terme paramagnétique relatifs à la molécule $N_2$, en utilisant une densité électronique statistique déterminée par la méthode de Thomas-Fermi modifiée pour tenir compte des effets d'échange et de corrélation entre électrons. Le terme paramagnétique est évalué encore une fois par la méthode de Van Vleck et Franck, en introduisant une fréquence moyenne d'absorption. Les auteurs arrivent aux résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Terme de Langevin . . . . . . | $-33{,}7 \cdot 10^{-6}$ |
| Terme paramagnétique . . . . . | $+\ 9{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| Susceptibilité . . . . . . . . . | $-24{,}6 \cdot 10^{-6}$ |

L'accord avec l'expérience est loin d'être satisfaisant puisque les valeurs expérimentales sont comprises entre — 11 et — 14, la moyenne étant $-13{,}3 \cdot 10^{-6}$.

***Application à la molécule de méthane.*** — La molécule $CH_4$ a fait l'objet d'un certain nombre de calculs en utilisant des fonctions d'onde $\psi_0$ assez diverses. Pour toutes ces déterminations, le second terme paramagnétique de la formule (13) est totalement négligé et la susceptibilité est considérée comme égale au terme de Langevin.

Buckingham, Massey et Tibbs [7], pour établir une symétrie sphérique, distribuent uniformément la charge positive des quatre protons sur une sphère admettant le noyau de carbone comme centre. Ceci simplifie le calcul mais introduit évidemment une cause d'erreur supplémentaire. Ils déterminent ensuite une fonction de champ self-consistent.

Coulson [12] a calculé le terme de Langevin en utilisant soit des orbitales moléculaires présentant la symétrie de la molécule, soit des fonctions du type Heitler-London pour chacune des liaisons C — H. Dans ce dernier cas, Coulson effectue le calcul pour diverses valeurs d'un paramètre $\beta$ figurant dans la représentation analytique des orbitales atomiques du carbone. Par raison de symétrie, il lui semble légitime de négliger le terme paramagnétique et de choisir l'origine du rayon vecteur $\vec{r}_j$ au carbone.

Le tableau II résume les résultats obtenus, ainsi que les valeurs expérimentales et celles fournies par les systématiques magnétochimiques.

TABLEAU II

*Susceptibilité magnétique de* $CH_4$.

| Fonction $\psi_0$ | $-\chi.10^{-6}$ | Auteurs |
|---|---|---|
| — Fonction champ self-consistent (symétrie sphérique) | 32,2 | Buckingham [7]. |
| — Orbitales moléculaires présentant la symétrie de $CH_4$ | 26,6 | Coulson [12]. |
| — Fonction type Heitler-London | | *Id.* |
| $\beta = 1,0$ | 31,0 | |
| $\beta = 1,1$ | 27,7 | |
| $\beta = 1,2$ | 25,3 | |
| — Valeur expérimentale | 12,2 | Bitter [4]. |
| — Systématiques magnétochimiques : | | |
| Anciennes valeurs | 17,72 | Pascal [32]. |
| Nouvelles valeurs | 15,4 | Pacault [31]. |

On voit que les divers résultats théoriques restent beaucoup trop élevés par rapport aux valeurs fournies par les systématiques, qui sont vraisemblablement meilleures que la mesure de Bitter. Il semble douteux que ces écarts importants puissent être attribués entièrement, comme le suggère Coulson, à un mauvais choix de la fonction $\psi_0$ approchée et non en partie également au terme paramagnétique négligé *a priori*.

## III. — Méthode variationnelle de calcul des susceptibilités magnétiques.

**Principe et limites de la méthode.** — Le chapitre précédent nous a permis d'insister sur les difficultés pratiques d'application de la théorie des perturbations, et les mauvais résultats numériques fréquemment observés semblent essentiellement dus à un usage approximatif assez arbitraire des formules de Van Vleck. Nous nous proposons maintenant de développer une méthode variationnelle de calcul des susceptibilités magnétiques, sous une forme rigoureuse analogue à celle inaugurée par Slater et Kirkwood [37] et généralisée par Guy et Harrand [17] dans l'étude des polarisabilités électriques. Les méthodes variationnelles ont en effet le grand avantage de ne nécessiter que la connaissance de la seule fonction d'onde $\psi_0$ décrivant l'état étudié.

Nous rappellerons tout d'abord les conditions légèrement restrictives dans lesquelles nous nous plaçons, mais qui se trouvent réalisées pour la plupart des molécules minérales et organiques :

1° Comme dans la plupart des études de chimie théorique, nous supposons que les mouvements électroniques et nucléaires sont approximativement séparables (application du théorème de Born-Oppenheimer), et nous étudions uniquement la perturbation des mouvements électroniques pour des positions fixes des noyaux atomiques. Dans ces conditions, les particules intervenant dans les formules du chapitre II sont toutes identiques (électrons) et l'on a $e_j = e$, $m_j = m$ quelle que soit la valeur de $j$ considérée.

2° Nous supposons encore que les molécules considérées n'ont pas de moment magnétique permanent, c'est-à-dire qu'elles sont telles que $\left(\psi_0 \middle| \sum_j \vec{M}_j \middle| \psi_0\right) = 0$ et que leur spin électronique total est nul. Les molécules qui ne satisfont pas à ces deux conditions présentent toujours un paramagnétisme du 1^er^ ordre qui masque complètement l'effet des termes du 2^e^ ordre par rapport au champ $\vec{\mathcal{H}}$ et le calcul de la susceptibilité diamagnétique devient inutile (cas de l'oxygène, des radicaux libres organiques par exemple). Dans l'hypothèse d'un moment permanent nul, on peut montrer qu'il est toujours possible de décrire l'état non perturbé de la molécule par une fonction d'onde $\psi_0$ réelle pure.

Dans ces conditions, l'hamiltonien de la molécule soumise à l'action du champ $\vec{\mathcal{H}}$ sera :

$$H = H_0 + H' \tag{1}$$

avec :

$$H_0 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum |\overrightarrow{\text{grad}}_j|^2 + V = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}\right) + V \tag{2}$$

et :

$$H' = -\frac{eh}{4\pi imc}\vec{\mathcal{H}}\sum_j(\vec{r}_j \wedge \overrightarrow{\text{grad}}_j) + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_j(\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r}_j)^2 \quad (3)$$

$$= -\frac{e}{2mc}\sum\vec{\mathcal{H}}\vec{M}_j + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_j \left\{ (\vec{r}_j)^2(\vec{\mathcal{H}})^2 - (\vec{r}_j \otimes \vec{r}_j)(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \right\} \quad (3')$$

Conformément à l'idée directrice de la méthode rigoureuse de variation [17] [37], nous écrirons la fonction d'onde perturbée $\psi$ sous la forme :

$$\psi = \psi_0[1 + \vec{g}\,\vec{\mathcal{H}}] \quad (4)$$

$$= \psi_0[1 + g_x\mathcal{H}_x + g_y\mathcal{H}_y + g_z\mathcal{H}_z] \quad (4')$$

où $\psi_0$ représente la fonction d'onde non perturbée, solution réelle et normalisée de l'équation valable en l'absence de tout champ magnétique extérieur :

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0. \quad (5)$$

Les diverses fonctions inconnues $g_u$ dépendent des coordonnées $\vec{r}_j$ et elles peuvent être complexes. Il convient de les déterminer par un calcul de variation de manière à rendre minimum la valeur E représentant l'énergie de la molécule perturbée, soit :

$$E = \frac{(\bar{\psi} \mid H \mid \psi)}{(\bar{\psi}\psi)}. \quad (6)$$

Il est inutile d'introduire dans la fonction (4) des termes en $\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}$, bien que nous nous intéressions aux termes de ce degré contenus dans l'expression (6), car les nouveaux termes du second degré en $\vec{\mathcal{H}}$ sont tous nuls.

**Développement de l'énergie suivant les puissances de $\vec{\mathcal{H}}$.** — Nous allons passer maintenant au développement effectif de (6) par rapport aux composantes $\mathcal{H}_u$, en ne conservant que les termes du 1er et du 2e degrés qui interviennent seuls dans la détermination des grandeurs que nous étudions.

1) Commençons par l'étude du dénominateur de (6) :

$$\left.\begin{aligned}
(\bar{\psi}\psi) &= (\psi_0[1 + \vec{\bar{g}}\,\vec{\mathcal{H}}]\psi_0[1 + \vec{g}\,\vec{\mathcal{H}}]) \\
&= (\psi_0\psi_0) + [(\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \mid \psi_0) + (\psi_0 \mid \vec{g} \mid \psi_0)]\vec{\mathcal{H}} \\
&\quad + (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \vec{g} \mid \psi_0)(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) + \text{termes supérieurs} \\
&= 1 + (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} + \vec{g} \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}} + (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \vec{g} \mid \psi_0)(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Une expression du type $(\vec{\bar{g}} \otimes \vec{g})(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})$ symbolise le produit dou-

blement contracté du tenseur $\vec{\bar{g}} \otimes \vec{g}$ de composantes $\bar{g}_u g_v$ par le tenseur $\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}$ de composantes $\mathcal{H}_u \mathcal{H}_v$ ; on a :

$$\left.\begin{aligned}(\vec{\bar{g}} \otimes \vec{g})(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) &= \sum_{u,v=x,y,z} \bar{g}_u g_v \mathcal{H}_u \mathcal{H}_v \\ &= \Big(\sum_u \bar{g}_u \mathcal{H}_u\Big)\Big(\sum_v g_v \mathcal{H}_v\Big) = (\vec{\bar{g}}\vec{\mathcal{H}})(\vec{g}\vec{\mathcal{H}})\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Etant donnée l'identité :

$$(\vec{u} \otimes \vec{v})(\vec{\mathrm{U}} \otimes \vec{\mathrm{V}}) = (\vec{v} \otimes \vec{u})(\vec{\mathrm{V}} \otimes \vec{\mathrm{U}}) \quad (8')$$

valable pour quatre vecteurs quelconques, il est visible que le développement de (7) par l'intermédiaire de (8) donne bien le même résultat que celui du dénominateur de (6) en utilisant l'expression (4′) de $\psi$.

A partir de (7) et en continuant de négliger les termes de degré supérieur à 2, on arrive finalement à :

$$\left.\begin{aligned}(\bar{\psi}\psi)^{-1} = 1 &- (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} + \vec{g} \mid \psi_0) \\ &+ [(\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} + \vec{g} \mid \psi_0) \otimes (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} + \vec{g} \mid \psi_0) \\ &- (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \vec{g} \mid \psi_0)](\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

2) Développons maintenant le numérateur de (6) en tenant compte des relations de définition (1) à (3′) :

$$(\bar{\psi} \mid \mathrm{H} \mid \psi) = (\bar{\psi} \mid \mathrm{H}_0 \mid \psi) + (\bar{\psi} \mid \mathrm{H}' \mid \psi) \quad (10)$$

et le 1er terme de (10) conduit à :

$$\left.\begin{aligned}(\bar{\psi} \mid \mathrm{H}_0 \mid \psi) = (\psi_0 \mid \mathrm{H}_0 \mid \psi_0) &+ (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}}\mathrm{H}_0 \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}} \\ + (\psi_0 \mid \mathrm{H}_0\vec{g} \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}} &+ (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \mathrm{H}_0\vec{g} \mid \psi_0)(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Il devient possible de transformer cette dernière relation en considérant les identités usuelles :

$$\mathrm{H}_0(\vec{g}\,\vec{\mathcal{H}})\psi_0 = \vec{g}\,\vec{\mathcal{H}}\mathrm{H}_0\psi_0 - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathcal{H}}\,\vec{g})\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\psi_0 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\,\psi_0\Delta(\vec{\mathcal{H}}\,\vec{g}) \quad (12)$$

ou :

$$\mathrm{H}_0\vec{g}\,\psi_0 = \vec{g}\,\mathrm{H}_0\psi_0 - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\,\vec{\mathrm{G}}\psi_0 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\,\psi_0\Delta\vec{g} \quad (12')$$

où le vecteur opérateur $\vec{\mathrm{G}}$ dont les composantes sont définies par :

$$\mathrm{G}_u = \overrightarrow{\mathrm{grad}}\; g_u\; \overrightarrow{\mathrm{grad}} = \sum\Big(\frac{\partial g_u}{\partial x_j}\frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\partial g_u}{\partial y_j}\frac{\partial}{\partial y_j} + \frac{\partial g_u}{\partial z}\frac{\partial}{\partial z_j}\Big)$$

a été introduit dans l'expression (12′) pour simplifier l'écriture. Si nous remarquons de plus que les propriétés des fonctions d'onde à l'infini rendent nulles les intégrales de la forme :

$$(\psi_0 \mid G_u + \tfrac{1}{2}\Delta g_u \mid \psi_0) = \int [\psi_0 \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_u \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \psi_0 + \tfrac{1}{2}\psi_0^2 \Delta g_u] d\tau = 0 \quad (13)$$

on voit que compte tenu de toutes les relations précédentes et de (5) :

$$\left.\begin{aligned}(\bar\psi_0 \mid H_0 \mid \psi_0) &= E_0[1 + (\psi_0 \mid \vec{\bar g} + \vec g \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}}] \\ &+ [E_0(\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \vec g \mid \psi_0) - \tfrac{h^2}{4\pi^2 m}(\bar\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \vec G \mid \psi_0) \\ &- \tfrac{h^2}{8\pi^2 m}(\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \overrightarrow{\Delta g}) \mid \psi_0)](\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \\ &= E_0[1 + (\psi_0 \mid \vec{\bar g} + \vec g \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}} + (\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \vec g \mid \psi_0)(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})] \\ &- \tfrac{h^2}{4\pi^2 m}[(\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \vec G \mid \psi_0) + \tfrac{1}{2}(\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \overrightarrow{\Delta g} \mid \psi_0)](\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

En divisant (14) par (7), on obtient facilement :

$$\left.\begin{aligned}\frac{(\bar\psi \mid H_0 \mid \psi)}{(\bar\psi\psi)} = E_0 - \tfrac{h^2}{4\pi^2 m}[(\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \vec G \mid \psi_0) \\ + \tfrac{1}{2}(\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \Delta \vec g \mid \psi_0)](\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Développons pour terminer le 2ᵉ terme de (10), après avoir noté que H′ est du 1ᵉʳ et du 2ᵉ degré en $\vec{\mathcal{H}}$ :

$$\begin{aligned}(\bar\psi \mid H' \mid \psi) = (\psi_0 \mid H' \mid \psi_0) + (\psi_0 \mid \vec{\bar g} H' \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}} \\ + (\psi_0 \mid H' \vec g \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}} + \text{termes supérieurs.}\end{aligned}$$

En utilisant (3′) et la valeur (9) de $(\bar\psi\psi)^{-1}$, il vient :

$$\left.\begin{aligned}\frac{(\bar\psi \mid H' \mid \psi)}{(\bar\psi\psi)} &= -\frac{e}{2mc}\sum_j (\psi_0 \mid \vec M_j \mid \psi_0)\vec{\mathcal{H}} \\ &+ \frac{e^2}{8mc^2}\sum_j (\psi_0 \mid r_j^2\vec\delta - \vec r_j \otimes \vec r_j \mid \psi_0)(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \\ &- \frac{e}{2mc}\sum_j [(\psi_0 \mid \vec{\bar g} \otimes \vec M_j \mid \psi_0) + (\psi_0 \mid \vec M_j \otimes \vec g \mid \psi_0)](\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \\ &+ \frac{e}{2mc}\sum_j [(\psi_0 \mid \vec M_j \mid \psi_0) \otimes (\psi_0 \mid \vec{\bar g} + \vec g \mid \psi_0)](\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}})\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Or, l'opérateur $\vec{M} = \sum_j \vec{M}_j$, moment orbital total, est un opérateur imaginaire pur dont l'hermiticité entraîne les égalités :

$$(\psi_0 \Big| \sum_j \vec{M}_j \otimes \vec{g} \Big| \psi_0) = (\psi_0 \mid \vec{g} \otimes \vec{M} \mid \psi_0) = -(\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \vec{M} \mid \psi_0) \quad (17)$$

soit :

$$(\psi_0 \mid \vec{M} \mid \psi_0) = 0. \quad (18)$$

La dernière égalité découle uniquement du caractère réel de $\psi_0$ ; elle indique que la valeur moyenne du moment orbital total est nulle, ce qui entraîne simultanément la nullité du moment magnétique d'origine orbitale et c'est là une des hypothèses restrictives adoptées pour ce travail.

A l'aide des relations (8′), (17) et (18), on peut écrire finalement en additionnant (14) et (16) l'expression de l'énergie perturbée sous la forme :

$$\left.\begin{aligned} E = E_0 &+ \frac{e^2}{8mc^2} \sum_j (\psi_0 \mid r_j^2 \vec{\vec{\delta}} - \vec{r}_j \otimes \vec{r}_j \mid \psi_0)(\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \\ &- \Big[ \frac{e}{2mc} \sum_j (\psi_0 \mid (\vec{\bar{g}} - \vec{g}) \otimes \vec{M}_j \mid \psi_0) + \frac{h^2}{4\pi^2 m} (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \vec{G} \mid \psi_0) \\ &+ \frac{h^2}{8\pi^2 m} (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \Delta \vec{g}) \mid \psi_0) \Big] (\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

La simple comparaison de (19) et de l'expression classique de l'énergie :

$$E = E_0 - 1/2 \, \vec{\vec{\chi}} (\vec{\mathcal{H}} \otimes \vec{\mathcal{H}}) \quad (20)$$

permet d'expliciter la tenseur des susceptibilités magnétiques :

$$\left.\begin{aligned} \vec{\vec{\chi}} = -\frac{e^2}{4mc^2} &\sum_j (\psi_0 \mid r_j^2 \vec{\vec{\delta}} - \vec{r}_j \otimes \vec{r}_j \mid \psi_0) \\ &+ \frac{e}{mc} \sum_j (\psi_0 \mid (\vec{\bar{g}} - \vec{g}) \otimes \vec{M}_j \mid \psi_0) + \frac{h^2}{2\pi^2 m} (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \vec{G} \mid \psi_0) \\ &+ \frac{h^2}{4\pi^2 m} (\psi_0 \mid \vec{\bar{g}} \otimes \Delta \vec{g} \mid \psi_0) \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Il est encore possible d'écrire (21) sous une forme plus symétrique quant aux quantités complexes conjuguées $\vec{g}$ et $\vec{\bar{g}}$, en notant que l'on a :

$$(\bar{\psi} \mid H \mid \psi) = \frac{1}{2} [(\psi \mid \bar{H} \mid \bar{\psi}) + (\bar{\psi} \mid H \mid \psi)]$$

d'où :

$$\left.\begin{aligned}\vec{\vec{\chi}} &= -\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j(\psi_0 \mid r_j^2\vec{\vec{\delta}} - \vec{r}_j \otimes \vec{r}_j \mid \psi_0) \\ &+ \sum_j \frac{e}{mc}(\psi_0 \mid (\vec{\vec{g}} - \vec{g}) \otimes \vec{M}_j \mid \psi_0) + \frac{h^2}{4\pi^2 m}(\psi_0 \mid \vec{\vec{g}} \otimes \vec{G} + \vec{g} \otimes \vec{\vec{G}} \mid \psi_0) \\ &+ \frac{h^2}{8\pi^2 m}(\psi_0 \mid \vec{\vec{g}} \otimes \Delta\vec{g} + \vec{g} \otimes \Delta\vec{\vec{g}} \mid \psi_0)\end{aligned}\right\} \quad (21')$$

Les composantes de $\vec{\vec{\chi}}$ seront donc, puisqu'elles doivent être symétriques par rapport à leurs deux indices :

$$\left.\begin{aligned}\chi_{uv} &= -\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j(\psi_0 \mid r_j^2\delta_{uv} - u_j v_j \mid \psi_0) \\ &+ \frac{e}{2mc}\sum_j(\psi_0 \mid (\overline{g}_u - g_u)M_{jv} + (\overline{g}_v - g_v)M_{ju} \mid \psi_0) \\ &+ \frac{h^2}{8\pi^2 m}[(\psi_0 \mid \overline{g}_u \,\overrightarrow{\text{grad}}\, g_v \,\overrightarrow{\text{grad}} + g_u \,\overrightarrow{\text{grad}}\, \overline{g}_v \,\overrightarrow{\text{grad}} \mid \psi_0) \\ &+ (\psi_0 \mid \overline{g}_v \,\overrightarrow{\text{grad}}\, g_u \,\overrightarrow{\text{grad}} + g_v \,\overrightarrow{\text{grad}}\, \overline{g}_u \,\overrightarrow{\text{grad}} \mid \psi_0)] \\ &+ \frac{h^2}{16\pi^2 m}[(\psi_0 \mid \overline{g}_u\Delta g_v + g_u\Delta\overline{g}_v \mid \psi_0) + (\psi_0 \mid \overline{g}_v\Delta g_u + g_v\Delta\overline{g}_u \mid \psi_0)]\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Dans les relations (21′) et (22), la première somme représente le terme de Langevin et l'ensemble des autres sommes constitue le terme correctif paramagnétique qui remplace le 2^e^ terme de la formule (II, 18) dérivant de la théorie des perturbations Dans ces nouvelles équations, le calcul du terme paramagnétique nécessite la connaissance de $\psi_0$, ainsi que celles des fonctions inconnues $g_u$, $\overline{g}_u$, $g_v$ et $\overline{g}_v$ qui doivent être déterminées de manière à rendre $\chi_{uv}$ maximum.

**Équations définissant les fonctions inconnues $\vec{g}$. Formules générales.** — Pour obtenir les fonctions $\vec{g}$ et $\vec{\vec{g}}$, il convient d'appliquer aux expressions (22) les méthodes classiques du calcul des variations. Nous devons chercher au préalable à transformer ces relations de manière à faire disparaître les dérivées secondes en ne laissant plus figurer que les fonctions $\vec{g}$ et leurs dérivées premières sous les signes d'intégration ; cette opération est effectivement possible en utilisant les égalités du type suivant, obtenues par une intégration par parties :

$$\left.\begin{aligned}(\psi_0 \mid \overline{g}_u\Delta g_v \mid \psi_0) &= \int \psi_0\overline{g}_u\Delta g_v\psi_0 d\tau = \sum_{x,y,z}\int \left| \psi_0^2\overline{g}_u\frac{\partial g_v}{\partial x}\right|_{-\infty}^{+\infty} d\tau' \\ &- 2(\psi_0 \mid \overline{g}_u \,\overrightarrow{\text{grad}}\, g_v \,\overrightarrow{\text{grad}} \mid \psi_0) - (\psi_0 \mid \overrightarrow{\text{grad}}\, \overline{g}_u \,\overrightarrow{\text{grad}}\, g_v \mid \psi_0)\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

où $d\tau' = \prod_j dy_j dz_j$. Les intégrales groupées dans la somme indiquée au début du second membre de (23) sont toutes nulles par suite des propriétés des fonctions d'onde à l'infini. Grâce à la transformation (23), l'expression (22) devient donc :

$$\left.\begin{aligned}\chi_{uv} = &- \frac{e^2}{4mc^2}\sum_j (\psi_0 \mid r_j^2\delta_{uv} - u_jv_j \mid \psi_0) \\ &+ \frac{e}{2mc}\sum_j (\psi_0 \mid (\overline{g}_u - g_u)\mathrm{M}_{jv} + (\overline{g}_v - g_v)\mathrm{M}_{ju} \mid \psi_0) \\ &- \frac{h^2}{8\pi^2 m}(\psi_0 \mid \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_v + \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_v\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_u \mid \psi_0)\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

soit encore en explicitant les diverses intégrales :

$$\left.\begin{aligned}\chi_{uv} = &- \frac{e^2}{4mc^2}\sum_j \left[\int \psi_0^2 r_j^2 \delta_{uv} d\tau - \int \psi_0^2 u_j v_j d\tau\right] \\ &+ \int \psi_0 \Big[\frac{e}{2mc}\sum_j \{(\overline{g}_u - g_u)\mathrm{M}_{jv} + (\overline{g}_v - g_v)\mathrm{M}_{ju}\} \\ &- \frac{h^2}{8\pi^2 m}(\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_v + \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_v)\Big]\psi_0 d\tau\end{aligned}\right\} \quad (24')$$

Nous parvenons en définitive à une expression de la forme :

$$\chi_{uv} = \int \Phi(g_u, \overline{g}_u, g_v, \overline{g}_v, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_u, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_u, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_v, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_v) d\tau \quad (25)$$

et d'après le théorème fondamental du calcul des variations [46], les équations d'Euler auxquelles doivent satisfaire les fonctions $\overrightarrow{g}$ pour transformer l'intégrale (25) en une extrémale seront :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \overline{g}_u} - \sum_{x,y,z} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \frac{\partial \overline{g}_u}{\partial x}}\right) = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial g_u} - \sum_{x,y,z} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \frac{\partial g_u}{\partial x}}\right) = 0 \quad (26')$$

et les expressions analogues en $g_v$ et $\overline{g}_v$.

En explicitant ces deux équations, étant donnée la nature de la fonction $\Phi$ connue par la comparaison de (24') et (25), on obtient les deux équations que doivent vérifier $g_v$ et $\overline{g}_v$ :

$$\frac{e}{2mc}\sum_j \mathrm{M}_{jv}\psi_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi_0 \Delta g_v + \frac{h^2}{4\pi^2 m}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_v\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \psi_0 = 0 \quad (27)$$

$$-\frac{e}{2mc}\sum \mathrm{M}_{jv}\psi_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi_0 \Delta \overline{g}_v + \frac{h^2}{4\pi^2 m}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_v\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \psi_0 = 0. \quad (27')$$

Par addition et soustraction de (27) et (27′) on passe facilement aux deux équations équivalentes :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi_0\Delta(g_v+\bar{g}_v)+\frac{h^2}{4\pi^2 m}\overrightarrow{\text{grad}}\,(g_v+\bar{g}_v)\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi_0=0 \qquad (28)$$

$$\frac{ie}{mc}\sum_j M_{jv}\psi_0+\frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi_0\Delta(g_v-\bar{g}_v)+\frac{h^2}{4\pi^2 m}\overrightarrow{\text{grad}}\,(g_v-\bar{g}_v)\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi_0=0. \qquad (28')$$

Il est immédiatement visible que l'équation (28) admet la solution $g_v+\bar{g}_v=0$, et ceci montre qu'il convient de prendre une solution imaginaire pure.

D'après ces remarques, les équations d'Euler se réduisent aux 3 équations :

$$\frac{e}{2mc}\sum_j M_{ju}\psi_0+\frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi_0\Delta g_u+\frac{h^2}{4\pi^2 m}\overrightarrow{\text{grad}}\,g_u\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi_0=0. \qquad (29)$$

Par suite du caractère imaginaire pur de la fonction $\vec{g}$, les expressions (22) donnant les composantes du tenseur des susceptibilités deviennent :

$$\left.\begin{aligned}\chi_{uv}=&-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j(\psi_0\,|\,r_j^2\delta_{uv}-u_jv_j\,|\,\psi_0)\\&-\frac{e}{mc}\sum_j(\psi_0\,|\,g_uM_{jv}+g_vM_{ju}\,|\,\psi_0)+\frac{h^2}{4\pi^2 m}(\psi_0\,|\,\overrightarrow{\text{grad}}\,g_u\,\overrightarrow{\text{grad}}\,g_v\,|\,\psi_0)\end{aligned}\right\}\qquad(30)$$

Les termes groupés à la première ligne correspondent identiquement à la formule de Langevin-Pauli et sont de nature diamagnétique, ceux de la seconde ligne, de nature paramagnétique et du second ordre, remplacent la série infinie de la formule (II, 18).

Lorsque les fonctions $g_u$ sont les solutions rigoureuses de l'équation (29), les composantes $\chi_{uv}$ peuvent être exprimées par des relations plus simples que (30) ; en tenant compte de (29) et (23) on trouve en effet à partir de (30) :

$$\left.\begin{aligned}\chi_{uv}=&-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j(\psi_0\,|\,r_j^2\delta_{uv}-u_jv_j\,|\,\psi_0)\\&+\frac{h^2}{4\pi^2 m}(\psi_0\,|\,\overrightarrow{\text{grad}}\,g_u\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\bar{g}_v\,|\,\psi_0)\end{aligned}\right\}\qquad(31)$$

**Invariance des formules générales par rapport aux changements de coordonnées** (*Invariance de jauge*). — Les formules (24), (30) et (31), qui permettent la détermination des susceptibilités, ont été établies pratiquement pour un système de coordonnées cartésiennes orthogonales et leur caractère tensoriel garantit leur invariance au cours d'un changement de coordonnées conservant l'origine.

Il est utile de montrer que ces formules sont bien également invariantes lorsqu'un changement d'origine transforme le rayon vecteur $\vec{r}_j$ en vecteur $\vec{r}'_j + \vec{R}$ où le vecteur constant $\vec{R}$ définit la translation de l'origine ($\vec{R} = \overrightarrow{OO'}$), les deux systèmes d'axes de référence (O) et (O′) étant supposés parallèles. Pour l'homogénéité de l'écriture, les quantités accentuées seront toutes relatives au système (O′) et les quantités non accentuées au système (O) au cours de la totalité de ce paragraphe et nous noterons par U, V = X, Y, Z les composantes de $\vec{R}$.

L'invariance des quantités (30), (31) et des équations d'Euler correspondantes (29) découle de l'invariance de jauge du champ électromagnétique et de l'équation de Schrödinger [26]. Le champ constant $\vec{\mathcal{H}}$ peut être dérivé, dans le système (O), du potentiel-vecteur :

$$\vec{A} = 1/2\,\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r} \tag{32}$$

ou, dans le système (O′), de :

$$\vec{A}' = 1/2\,\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{r}' \tag{32'}$$

et l'on a évidemment :

$$\vec{A} = \vec{A}' + 1/2\,\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R}. \tag{33}$$

Cette dernière relation montre que le passage du système (O) au système (O′) équivaut à une transformation de jauge $\Lambda$ telle que :

$$-\overrightarrow{\text{grad}}\,\Lambda = 1/2\,\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R} \tag{34}$$

et l'on peut prendre comme intégrale solution de (34) la fonction :

$$\Lambda = -\,1/2 \sum_j (\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R})\vec{r}_j \tag{34}$$

qui satisfait bien à l'équation $\Delta\,\Lambda = 0$, dérivée de la condition supplémentaire de Lorentz $\text{div}\,\vec{A} = \text{div}\,\vec{A}' = 0$.

L'équation de Schrödinger (1) est invariante par rapport à la transformation de jauge $\Lambda$, à condition de prendre lors du passage (O) → (O′) :

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \psi' \exp\left[-\frac{2\pi i e}{hc}\,\Lambda\right] \\ \psi &= \psi' \exp\left[\frac{\pi i e}{hc} \sum_j (\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R})\vec{r}_j\right] \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

La fonction non perturbée est invariante et, d'après la méthode employée, il convient d'écrire :

par rapport à (O) : $\psi = \psi_0[1 + \vec{g}\,\vec{\mathcal{H}}]$ ; (37)

par rapport à (O′) : $\psi' = \psi_0[1 + \vec{g}'\,\vec{\mathcal{H}}]$. (37′)

En développant (36) par rapport à $\vec{\mathcal{H}}$ et en se limitant aux seuls termes du premier degré, il vient :

$$\psi = \psi'\Big[1 + \frac{\pi i e}{hc}\sum_j (\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R}_j \vec{r}^j\Big]$$

soit d'après (37) et (37′) :

$$\psi_0\Big[1 + \vec{g}\,\vec{\mathcal{H}}\Big] = \psi_0\Big[1 + \vec{g}'\,\vec{\mathcal{H}} + \frac{\pi i e}{hc}\sum_j (\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R})\,\vec{r}_j\Big].$$

L'identification des termes analogues présents de part et d'autre du signe d'égalité donne les formules de transformation des fonctions $\vec{g}$ :

$$\vec{g} = \vec{g}' + \frac{\pi i e}{hc}\sum (\vec{R} \wedge \vec{r}_j). \qquad (38)$$

(Pour cette comparaison, il est intéressant de se servir de la transformation du produit mixte $(\vec{\mathcal{H}} \wedge \vec{R})\vec{r} = \vec{\mathcal{H}}(\vec{R} \wedge \vec{r})$).

A l'aide de ces relations, nous pouvons maintenant vérifier facilement l'invariance des équations d'Euler et des formules générales (30) et (31) lors d'un changement de l'origine des coordonnées.

On a successivement :

$$g_u = g'_u + \frac{\pi i e}{hc}\sum_j (\mathrm{V} w_j - \mathrm{W} v_i)$$

$$\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \psi_0 = \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g'_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \psi_0 + \frac{\pi i e}{hc}\sum\Big(\mathrm{V}\frac{\partial \psi_0}{\partial w_j} - \mathrm{W}\frac{\partial \psi_0}{\partial v_j}\Big)$$

$$\Delta g_u = \Delta g'_u$$

$$\mathrm{M}_{iu}\psi_0 = \mathrm{M}'_{ju}\psi_0 - \frac{ie}{2\pi}\Big(\mathrm{V}\frac{\partial \psi_0}{\partial w_j} - \mathrm{W}\frac{\partial \psi_0}{\partial v_j}\Big).$$

En prenant le système de référence (O′) au lieu du système (O), l'équation d'Euler devient :

$$\frac{e}{2mc}\sum_j \mathrm{M}'_{ju}\psi_0 + \frac{ieh}{4\pi mc}\sum_j\Big(\mathrm{W}\frac{\partial \psi_0}{\partial v_j} - \mathrm{V}\frac{\partial \psi_0}{\partial w_j}\Big) + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi_0 \Delta g'_u$$
$$+ \frac{h^2}{4\pi^2 m}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g'_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \psi_0 + \frac{ceh}{4\pi mc}\sum\Big(\mathrm{V}\frac{\partial \psi_0}{\partial w} - \mathrm{W}\frac{\partial \psi_0}{\partial v}\Big) = 0$$

et l'on retrouve bien pour le système (O′) le type d'équation déjà valable pour le système (O) :

$$\frac{e}{2mc}\sum_j \mathrm{M}'_{ju}\psi_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi_0\Delta g'_u + \frac{h^2}{4\pi^2 m}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g'_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\psi_0 = 0.$$

Portons maintenant notre attention sur la transformation de la formule (31) au cours du même changement d'axes (O) ⟶ (O′) :

$$\begin{aligned}
\chi_{uv} = &-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j\int (r_j^2\delta_{uv} - u_jv_j)\psi_0^2 d\tau + \frac{h^2}{4\pi^2 m}\int \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_u\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \overline{g}_v\psi_0^2 d\tau\\
= &-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j\int [(\vec{r}'_j + \vec{\mathrm{R}})^2\delta_{uv} - (u'_j + \mathrm{U})(v'_j + \mathrm{V})]\psi_0^2 d\tau\\
&+ \frac{h^2}{4\pi^2 m}\int \overrightarrow{\mathrm{grad}}\Big[g'_u + \frac{\pi i e}{hc}\sum_j(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_u\Big]\overrightarrow{\mathrm{grad}}\Big[\overline{g}'_v - \frac{\pi i e}{hc}\sum_j(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v\Big]\psi_0^2 d\tau\\
= &-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j\int [(\vec{r}'^2_j + \vec{\mathrm{R}}^2 + 2\vec{r}'_j\vec{\mathrm{R}})\delta_{uv} - (u'_jv'_j + \mathrm{UV} + u'_j\mathrm{V} + v'_j\mathrm{U})]\psi_0^2 d\tau\\
&+ \frac{h^2}{4\pi^2 m}\int \overrightarrow{\mathrm{grad}}\Big[g'_u + \frac{\pi i e}{hc}\sum_j(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_u\Big]\overrightarrow{\mathrm{grad}}\Big[\overline{g}'_v - \frac{\pi i e}{hc}\sum_j(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v\Big]\psi_0^2 d\tau\\
= {}&\chi'_{uv} - \frac{e^2}{4mc^2}\sum_j\int [(\vec{\mathrm{R}}^2 + 2\vec{r}'_j\vec{\mathrm{R}})\delta_{uv} - (\mathrm{UV} + u'_j\mathrm{V} + v'_j\mathrm{U})\\
&- \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_u\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v]\psi_0^2 d\tau\\
&+ \frac{ieh}{4\pi mc}\sum_j\int[-\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g'_u\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v + \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\overline{g}'_v\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_u]\psi_0^2 d\tau.
\end{aligned}$$

Il y a lieu de distinguer ici les deux cas $u \neq v$ et $u = v$.

a) $u \neq v$.

$$\begin{aligned}
\chi_{uv} = {}&\chi'_{uv}\\
&+ \frac{e^2}{4mc^2}\sum_j\int[\mathrm{UV} + u'_j\mathrm{V} + v'_j\mathrm{U} - \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\mathrm{V}w'_j - \mathrm{W}v'_j)\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\mathrm{W}u'_j - \mathrm{U}w'_j)]\psi_0^2 d\tau\\
&+ \frac{ieh}{4\pi mc}\sum_j\int[-\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g'_u\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v + \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\overline{g}'_v\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_u]\psi_0^2 d\tau.
\end{aligned}$$

A l'aide d'une intégration par parties et en tenant compte des équations d'Euler qui sont invariantes, il vient :

$$\begin{aligned}
&-\sum_j\int \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g'_u\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v\psi_0^2 d\tau\\
&\qquad = \sum_j\int(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v[\psi_0^2\Delta g'_u + 2\psi_0\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g'_u\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\psi_0]d\tau\\
&= -\sum_j\int(\vec{\mathrm{R}}\wedge\vec{r}'_j)_v\times\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}\psi_0\mathrm{M}'_{ju}\psi_0 d\tau = -\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}\sum_j\int(\mathrm{W}u'_j - \mathrm{U}w'_j)\psi_0\mathrm{M}'_{ju}\psi_0 d\tau.
\end{aligned}$$

En vertu de l'hermiticité de $\sum_j \vec{M}_j$ et de sa définition :

$$\sum_j \vec{M}_j = -\frac{ih}{2\pi}\sum_j \vec{r}_j \wedge \overrightarrow{\text{grad}}_j,$$

on a :

$$\sum_j \int u'_j \psi_0 M'_{ju} \psi_0 d\tau = -\sum_j \int \psi_0 M'_{ju} u'_j \psi_0 d\tau = -\sum_j \int \psi_0 u'_j M'_{ju} \psi_0 d\tau = 0$$

$$\sum_j \int w'_j \psi_0 M'_{ju} \psi_0 d\tau = -\sum_j \int \psi_0 M'_{ju} w'_j \psi_0 d\tau$$
$$= -\sum_j \int \psi_0 w'_j M'_{ju} \psi_0 d\tau - \sum_j \int \psi_0^2 M'_{ju} w'_j d\tau$$

d'où :

$$\sum_j \int \psi_0 w'_j M'_{ju} \psi_0 d\tau = -\frac{1}{2}\sum_j \int \psi_0^2 M'_{ju} w'_j d\tau = \frac{ih}{4\pi}\sum_j \int v'_j \psi_0^2 d\tau.$$

On aboutit de cette manière à :

$$-\sum_j \int \overrightarrow{\text{grad}}\, g'_u\, \overrightarrow{\text{grad}}\, (\vec{R} \wedge \vec{r}_j)_v \psi_0^2 d\tau = \frac{\pi ie}{hc}\sum_j \int U v'_j \psi_0^2 d\tau$$

et à l'égalité analogue :

$$\sum_j \int \overrightarrow{\text{grad}}\, \bar{g}'_v\, \overrightarrow{\text{grad}}\, (\vec{R} \wedge \vec{r}'_j)_u \psi_0^2 d\tau = \frac{\pi ie}{hc}\sum_j \int V u'_j \psi_0^2 d\tau.$$

Il suffit de porter ces dernières valeurs dans l'expression de $\chi_{uv}$ pour trouver :

$$\chi_{uv} = \chi'_{uv} + \frac{e^2}{4mc^2}\sum_j \int (V u'_j + U v'_j)\psi_0^2 d\tau$$
$$+ \frac{ieh}{4\pi mc} \times \frac{\pi ie}{hc}\sum_j \int (V u'_j + U v'_j)\psi_0^2 d\tau = \chi'_{uv}.$$

*b*) $u = v$.

$$\chi_{uu} = \chi'_{uu} - \frac{e^2}{4mc^2}\int \sum_j [\vec{R}^2 + 2\vec{r}'_j\vec{R} - (U^2 + 2Uu'_j) - |\overrightarrow{\text{grad}}\, (\vec{R} \wedge \vec{r}_j)_u|^2]\psi_0^2 d\tau$$
$$- \frac{ieh}{2\pi mc}\sum_j \int \overrightarrow{\text{grad}}\, g'_u\, \overrightarrow{\text{grad}}\, (\vec{R} \wedge \vec{r}'_j)_u \psi_0^2 d\tau$$
$$= \chi'_{uu} - \frac{e^2}{4mc^2}\sum_j \int [V^2 + W^2 + 2Vv'_j + 2Ww'_j - |\overrightarrow{\text{grad}}\,(Vw'_j - v'_j W)|^2]\psi_0^2 d\tau$$
$$- \frac{ieh}{2\pi mc}\sum_j \int \overrightarrow{\text{grad}}\, g'_u\, \overrightarrow{\text{grad}}\, (\vec{R} \wedge \vec{r}'_j)_u \psi_0^2 d\tau$$
$$= \chi'_{uu} - \frac{e^2}{2mc^2}\sum_j \int (Vv'_j + Ww'_j)\psi_0^2 d\tau$$
$$- \frac{ieh}{2\pi mc}\sum \int \overrightarrow{\text{grad}}\, g'_u\, \overrightarrow{\text{grad}}\, (\vec{R} \wedge \vec{r}'_j)_u \psi_0^2 d\tau.$$

En effectuant une intégration par parties et en procédant comme précédemment, on obtient :

$$\sum_j \int \overrightarrow{\text{grad}}\, g'_u \, \overrightarrow{\text{grad}}\, (\overrightarrow{R} \wedge \overrightarrow{r'_j})_u \psi_0^2 d\tau = \frac{\pi i e}{hc} \sum \int (Vv'_j + Ww'_j)\psi_0^2 d\tau$$

d'où finalement :

$$\chi_{uu} = \chi'_{uu} - \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \int (Vv'_j + Ww'_j)\psi_0^2$$
$$- \frac{ieh}{2\pi mc} \times \frac{i\pi e}{hc} \sum_j \int (Vv'_j + Ww'_j)\psi_0^2 d\tau = \chi_{uu}.$$

Il en résulte bien pour toutes les composantes du tenseur des susceptibilités $\chi'_{uv} = \chi_{uv}$ et ceci prouve l'invariance des formules générales au cours d'un changement quelconque de l'origine des coordonnées [42].

Remarques sur le sens et l'intérêt pratique de l'invariance. — 1) Le potentiel-vecteur (32) qui nous a conduit à la forme (1) de l'hamiltonien a été défini à partir de l'origine O du système de coordonnées, uniquement par raison de simplicité, on pourrait aussi bien employer un potentiel-vecteur pris à partir de tout autre point P de position connue et l'on passerait d'une définition à l'autre par l'intermédiaire d'une transformation de jauge analogue à (35) (on aurait dans ce cas $\overrightarrow{OP} = \overrightarrow{R}$).

Il est donc équivalent de se placer dans un système de coordonnées quelconque en convenant de définir le potentiel-vecteur toujours par rapport à l'origine ou de se placer dans un système de coordonnées déterminé à l'avance et d'utiliser un potentiel pris à partir d'un point quelconque de ce système. Ceci nous montre nettement l'équivalence existant entre un changement d'origine et une transformation de jauge.

2) L'invariance qui vient d'être démontrée pour les formules générales obtenues précédemment présente un grand intérêt pratique, puisqu'elle permet de fixer arbitrairement l'origine des coordonnées. Il sera donc indiqué en pratique de choisir l'origine de manière à simplifier au maximum les équations et les calculs.

De plus, rien n'est changé dans les démonstrations ci-dessus si l'on désire utiliser un système d'axes différent pour chaque électron, c'est-à-dire si l'on pose au lieu de (36) :

$$\Lambda = -1/2 \sum (\overrightarrow{\mathcal{H}} \wedge \overrightarrow{R}_j)\overrightarrow{r}_j.$$

Dans le cas où la fonction $\psi_0$ est séparable (nous verrons ultérieurement que cette propriété existe effectivement si $\psi_0$ est assimilable à un produit de fonctions monoélectroniques ou biélectroniques), cette possibi-

lité de choix des axes indépendamment pour chaque orbitale ou liaison présente une importance pratique considérable.

3) Au cours de l'étude de l'invariance de la formule (31), on a pu se rendre compte qu'il y avait, lors du changement d'origine, compensation entre des éléments provenant du terme de Langevin (diamagnétique) et des éléments provenant du terme correctif paramagnétique. La nécessité absolue de conserver ces deux termes apparaît ainsi clairement et les erreurs dues à la limitation au seul terme de Langevin seront extrêmement variables avec le choix des axes. Même si le 2e terme paramagnétique semble faible, son existence est théoriquement nécessaire afin de pouvoir choisir arbitrairement l'origine des vecteurs $\vec{r}_j$ ; ce terme ne peut d'ailleurs être vraiment faible que pour un certain choix du système de référence, puisque toute augmentation de la valeur absolue du terme de Langevin provenant d'un changement d'origine est automatiquement compensée par une modification identique du terme paramagnétique. L'abandon *a priori* du terme paramagnétique, comme le font certains auteurs, peut encore conduire à un mauvais choix de l'origine, d'où l'obtention de valeurs trop importantes de la susceptibilité calculée.

4) Nous avons démontré l'invariance de l'équation d'Euler (29) et de la formule (31). Comme cette formule invariante se déduit de (30) par la seule application de l'équation d'Euler, également invariante, il en résulte de manière indirecte la preuve de l'invariance de la formule (30), ce que l'on pourrait d'ailleurs établir directement.

*(à suivre)*

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EFFETS DE COURANTS D'ÉCHANGE DANS LA PHOTODÉSINTÉGRATION DU DEUTÉRON

Par P. MEYER

SOMMAIRE



(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 18 juin 1955.

# CHAPITRE PREMIER

## Introduction.

L'analyse de l'interaction du système neutron-proton avec le champ électromagnétique nous donne le moyen d'approfondir notre connaissance des forces nucléaires. Ainsi, l'étude de la photodésintégration du deutéron est susceptible de nous fournir des renseignements, non seulement sur l'état fondamental du deutéron, mais aussi sur les états de diffusion du système neutron-proton après dissociation. Plus l'énergie des rayons $\gamma$ incidents sera grande plus les photons seront capables d'explorer la région intérieure à la portée des forces nucléaires. Nous distinguerons arbitrairement 3 domaines d'énergie, les basses énergies jusqu'à 10 MeV, les énergies intermédiaires de 10 à 150 MeV, et les hautes énergies au-dessus de 150 MeV. Nous nous intéresserons essentiellement dans ce travail au domaine des énergies intermédiaires.

Deux ou trois paramètres tirés de la théorie de la portée effective suffisent à caractériser la section efficace de photodésintégration aux basses énergies [6] [16] [42]. Dans ce domaine, la comparaison entre la théorie et l'expérience ne permet pas de distinguer nettement entre les différentes formes de potentiel neutron-proton ni d'obtenir des renseignements détaillés sur le caractère des forces nucléaires [7] [54].

Par contre, au-dessus de 10 MeV, la distribution angulaire de la section efficace différentielle devient sensible à la nature détaillée des forces. Il faut tenir compte de la forme du potentiel qui agit entre le neutron et le proton après dissociation, de son caractère d'échange et de la présence de forces non centrales.

Considérons tout d'abord la section efficace dipolaire. Dans la

« théorie habituelle », où l'on ne tient pas compte explicitement des coordonnées du champ mésique, on calcule aisément la section efficace de photodésintégration à partir des expressions bien connues pour les moments dipolaires électriques et magnétiques, et en utilisant les fonctions d'ondes pour le deutéron et pour l'état de diffusion du système neutron proton. On obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A + B \sin^2 \theta. \quad (1)$$

Si le potentiel nucléaire ne contient que des forces centrales, il est facile de montrer que seul l'effet dipolaire *magnétique* qui correspond à la transition $^3S \rightarrow {}^1S$ contribue au terme isotrope A [3] [34] [45]. La transition $^3S \rightarrow {}^3P$ de l'effet dipolaire *électrique* conduit au terme en $\sin^2 \theta$. Le calcul est effectué en prenant une interaction faible ou même nulle dans l'état $^3P$. Cette hypothèse est justifiée par l'analyse des résultats expérimentaux dans la diffusion neutron-proton entre 40 et 90 MeV [11]. Le résultat du calcul de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ montre que dans (1) le terme en $\sin^2 \theta$ est prépondérant, et qu'entre 20 et 100 MeV A/B est de l'ordre de 1 p. 100. Nous verrons que les résultats expérimentaux indiquent au contraire que le terme isotrope est beaucoup plus grand que celui prévu par la « théorie habituelle ».

Le calcul de la photodésintégration a été amélioré par Austern [3] en tenant compte de l'existence de forces non centrales dans le potentiel nucléaire. Pour l'effet dipolaire *magnétique* la présence d'un mélange d'état $^3D$ dans le deutéron dû à une force tensorielle a pour résultat de réduire très faiblement la contribution isotrope. En ce qui concerne la photodésintégration dipolaire *électrique*, on sait depuis longtemps [24] [39] qu'une interaction non centrale dans les états $^3P$ produit une interférence entre les trois états $^3P_{0,1,2}$, et modifie la distribution angulaire de la section efficace différentielle. Au terme $B \sin^2 \theta$ de (1) s'ajoute, dans le cas des forces non centrales, un terme isotrope. On peut écrire :

$$A = a_M + a_E \quad (2)$$

où $a_M$ est la contribution du dipôle magnétique et $a_E$ la contribution isotrope du dipôle électrique. $a_E$ est sensible au caractère d'échange de la force tensorielle et décroît avec l'énergie bien que moins rapidement que B. De toutes manières A/B n'atteint au maximum que la valeur de 10 ou 20 p. 100 à 100 MeV.

Ces résultats ont été obtenus par Austern en utilisant pour la fonction de diffusion dans l'état $^3P$ une fonction calculée en approximation de Born avec des potentiels du type Yukawa. Or, les expériences de polarisation dans la diffusion proton-proton à haute énergie conduisent à penser qu'il existe dans les états $^3P$ un potentiel non central très sin-

gulier [38]. Le puits de type Yukawa n'est donc pas satisfaisant. Un calcul d'Austern, au moyen de l'approximation de Born [1], montre qu'un potentiel spin-orbite singulier du type Case et Païs [9] est susceptible de donner lieu à un terme isotrope qui aux hautes énergies peut être plus important que le terme en $\sin^2\theta$. Le potentiel de Case et Païs conduit à une valeur de $\frac{a_E}{B}$ de l'ordre de 2 vers 100 MeV. Il faut remarquer que c'est le caractère singulier du potentiel et non le fait qu'il soit spin-orbite qui détermine l'importance du terme isotrope. Dans ces conditions, il apparaît nécessaire qu'un nouveau calcul de la photo-

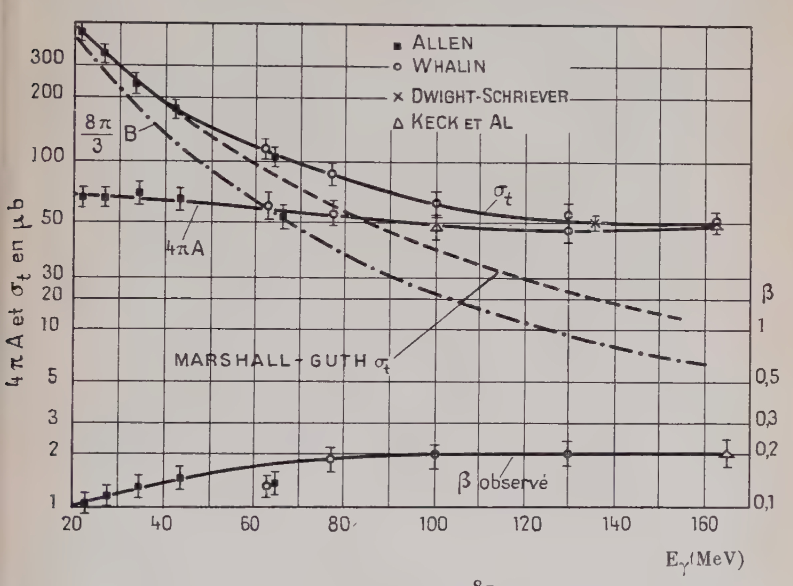



Fig. 1. — Section efficace totale $\sigma_t = 4\pi A + \frac{8\pi}{3} B$ et contribution du terme isotrope et du terme en $\sin^2\theta$. La courbe hachurée montre le résultat de la « théorie habituelle » de Marshall et Guth [34].

désintégration dipolaire soit effectué en utilisant une fonction de diffusion obtenue à partir d'un potentiel incluant une force tensorielle singulière qui puisse en même temps rendre compte des expériences sur la polarisation.

Une étude approfondie de la photodésintégration devrait également inclure l'influence d'un cœur répulsif [25] [30] dans le potentiel

(1) Notons que l'approximation de Born n'est certainement pas satisfaisante pour un potentiel singulier, comme on le voit, par exemple, dans le cas de la diffusion neutron-proton à 32 MeV [35].

nucléaire. Si l'on en tient compte [4], la section efficace électrique dipolaire est accrue d'environ 10 p. 100 à 100 MeV pour un cœur de $0,4 \times 10^{-13}$ cm, mais à 150 MeV son influence est de nouveau négligeable. Néanmoins la photodésintégration du deutéron aux environs de 100 MeV pourrait servir à fixer une limite au rayon du cœur répulsif.

Jusqu'à ce point nous n'avons considéré que la photodésintégration dipolaire. Aux énergies considérées la section efficace quadrupolaire ne peut pas être complètement négligée. Si l'on effectue le calcul en prenant une onde plane pour la fonction de diffusion, on trouve que la

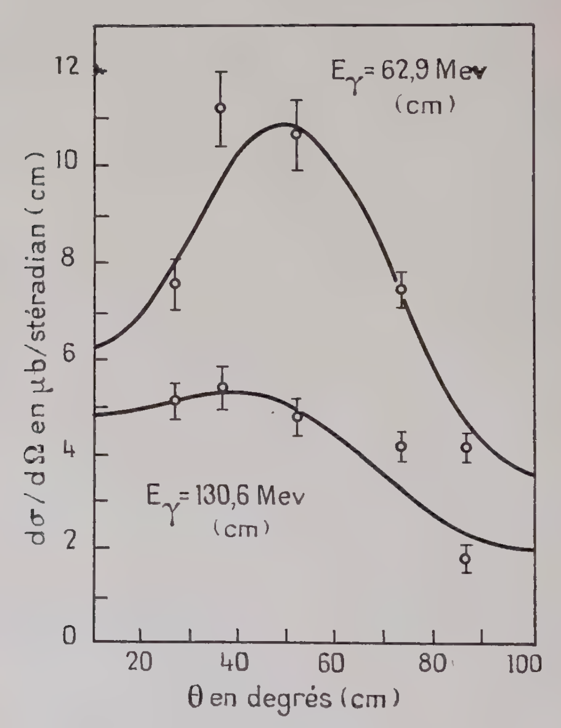



Fig. 2. — Section efficace différentielle de photodésintégration à 62,9 MeV et à 130,6 MeV (cm).

section efficace quadrupolaire ne représente que quelques p. 100 de la section efficace dipolaire [34]. Par contre, l'effet quadrupolaire introduit un élément nouveau dans la section efficace différentielle. Alors que la distribution angulaire des sections efficaces dipolaires et quadrupolaires électriques et magnétiques sont symétriques par rapport à 90°, l'interférence entre l'effet quadrupolaire électrique et magnétique

fait apparaître un terme en $\sin^2 \theta \cos \theta$. Ce terme qui a pour conséquence de déplacer le maximum de la section efficace vers les petits angles peut être mis en évidence expérimentalement.

Les sections efficaces différentielles et totales de photodésintégration ont été mesurées dans différents laboratoires [1] [5] [22] [27] [33] [46] [52] pour des énergies allant jusqu'à 230 MeV.

Les résultats expérimentaux [52] entre 20 et 160 MeV sont représentés sur les figures 1 et 2. La distribution angulaire a la forme $(A + B \sin^2 \theta)(1 + 2\beta \cos \theta)$ où les coefficients A, B et $\beta$ sont indiqués sur la figure 1. On remarque que la contribution du terme isotrope devient plus importante que celle du terme en $\sin^2 \theta$ à partir de 60 MeV, et que l'asymétrie croît avec l'énergie. Par rapport à la courbe de la section efficace totale dans la « théorie habituelle », marquée en pointillé sur la figure 1, la section efficace expérimentale décroît beaucoup moins rapidement que ne le prévoit la théorie, et même augmente après avoir atteint un minimum vers 130 MeV. Ce comportement est dû essentiellement à l'importance du terme isotrope et à son influence relative croissante que la théorie habituelle ne prévoit pas.

La contribution isotrope à la section efficace différentielle pourrait avoir pour origine soit une force non centrale très singulière, soit les effets mésiques qui ne sont pas considérés dans la « théorie habituelle ». En attendant que l'étude de la diffusion nucléon-nucléon à haute énergie nous renseigne sur le caractère de la force non centrale singulière dans les états impairs et nous permette de calculer l'importance de sa contribution à la photodésintégration dipolaire « habituelle », il est important d'évaluer l'effet du champ mésique.

Nous verrons que l'interaction entre le champ électromagnétique et le système neutron-proton fait intervenir directement le champ mésique entourant les nucléons. Ainsi l'échange de mésons chargés entre le neutron et le proton donne lieu à un courant additionnel différent du courant associé au mouvement propre des nucléons et qu'on appelle courant d'échange.

L'objet de ce travail est de calculer, à partir de la théorie quantique des champs, l'effet des courants d'échange dans la photodésintégration du deutéron.

Au chapitre II, nous rappelons les résultats de la théorie phénoménologique des courants d'échange. On insiste sur le caractère limité et approximatif du théorème de Siegert. On souligne le fait que l'équation de continuité pour le courant et la charge ne détermine pas complètement les moments multipolaires magnétiques, même dans le cas d'une distribution de charge ponctuelle.

Nous abordons ensuite la détermination des effets d'échange par la théorie des champs. Il a tout d'abord été nécessaire d'obtenir une expression covariante pour la probabilité de transition dans les processus où l'état initial comporte un état lié (chapitre III). On sait que la

formulation d'une équation d'onde complètement relativiste pour un système de 2 particules en interaction par l'intermédiaire d'un champ quantifié a été donnée récemment par Schwinger [47] et par Bethe et Salpeter [43]. En partant des amplitudes de Feynman-Schwinger, nous avons obtenu, à partir de la théorie des champs, les probabilités de transition pour la photodésintégration dans lesquelles apparaissent les fonctions covariantes de Bethe-Salpeter. Cette méthode permet de limiter le développement selon la constante de couplage $g^2$ du champ mésique à l'intervalle de temps pendant lequel le photon interagit avec le système. Avant et après l'interaction électromagnétique, on tient compte des forces nucléaires à l'approximation voulue en prenant les fonctions de Bethe-Salpeter appropriées.

Au chapitre IV nous appliquerons ce formalisme général à l'étude des courants d'échange du 2ᵉ et du 4ᵉ ordre en considérant plus particulièrement ceux qui donnent lieu à l'absorption directe des photons incidents par les mésons échangés entre le neutron et le proton. Le calcul du 2ᵉ ordre en $g$ est effectué en prenant soit « l'approximation adiabatique » soit « l'approximation libre » pour les fonctions d'onde de Bethe-Salpeter. La fonction d'onde « à temps égaux » est représentée pour l'onde diffusée par la contribution S et P d'une onde plane et pour le deutéron par une fonction d'onde phénoménologique dont les paramètres sont ajustés pour rendre compte des propriétés du deutéron. Au chapitre V on calcule la section efficace différentielle de photodésintégration pour des énergies allant de 20 à 160 MeV. On compare le résultat obtenu à 130 MeV dans l'approximation adiabatique et dans l'approximation libre.

En ce qui concerne les termes du 4ᵉ ordre à l'approximation libre la méthode utilisée est celle des paramètres auxiliaires de Feynman. On a évalué les premiers termes d'un développement en $k/m$ de la section efficace de désintégration (où $k$ est l'impulsion des nucléons dans l'état final et $m$ leur masse).

En conclusion on montre que dans la photodésintégration du deutéron aux énergies intermédiaires, les courants d'échanges mésiques donnent lieu à une contribution isotrope qui est du même ordre de grandeur que celle observée expérimentalement.

## CHAPITRE II

### Moments d'échanges phénoménologiques. Théorème de Siegert.

Si les forces nucléaires sont dues à l'interaction des nucléons par l'intermédiaire du champ mésique, on doit s'attendre à ce que les mésons chargés donnent lieu à des courants distincts de ceux qui pro

viennent du mouvement des nucléons. Ces effets mésiques se manifesteront par leur influence sur le comportement d'un système nucléaire en interaction avec un champ électromagnétique. On peut, en partant de la théorie des champs, calculer l'interaction due au couplage des trois champs en présence, champ des nucléons, champ des mésons et champ électromagnétique. C'est cette méthode que nous suivrons par la suite, mais, étant donné les incertitudes actuelles de la théorie des champs, certains auteurs [19] [40] ont tenté de déduire les propriétés générales de l'interaction entre les nucléons et le champ électromagnétique indépendamment de la description détaillée du champ mésique. Nous examinerons brièvement cette méthode phénoménologique.

Supposons que nous puissions calculer, par une théorie des champs satisfaisante, une probabilité de transition pour un système de nucléons en interaction avec le champ électromagnétique pour lequel il n'y a pas de mésons réels dans l'état initial et dans l'état final. Dans ce cas, nous savons qu'il est possible d'éliminer les variables mésiques et d'obtenir ainsi une probabilité de transition équivalente où n'apparaissent plus que les variables dynamiques se référant aux nucléons et au champ de rayonnement. Soit H l'hamiltonien « équivalent » dans le système du centre de masse. La valeur faible de la constante de couplage du champ électro-magnétique nous permet d'écrire :

$$H\{\vec{A}\} = H_0 + H_1\{\vec{A}\} + \frac{1}{2!}H_2\{\vec{A}\} + \dots \tag{1}$$

où $H_0$ est l'hamiltonien en l'absence de champ électromagnétique. $H_1$ dépend linéairement du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$, $H_2$ en dépend quadratiquement, etc... D'après ce que nous avons dit $H_n\{\vec{A}\}$ ne contient plus, outre le potentiel vecteur, que les variables internes des nucléons, telles que leur position $r_j$, leur spin et leur spin isotropique. Nous supposerons de plus, que nous avons affaire à des distributions de charge ponctuelles.

Il est bien connu que l'équation de continuité pour la charge et le courant :

$$\Delta \vec{J} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar c}[\rho, H] \tag{2}$$

est intimement liée à l'invariance de jauge de l'hamiltonien. Si $G(r)$ et $A(r)$ sont respectivement un champ scalaire et un champ vectoriel arbitraires, l'invariance de jauge de l'hamiltonien s'exprime par :

$$H\{\vec{A} + \text{grad } G\} = e^{\frac{i}{\hbar c}D} H\{\vec{A}\} e^{-\frac{i}{\hbar c}D} \tag{3}$$

où :

$$D = \sum_j e_j G(\vec{r_j}) \tag{4}$$

et $e_j$ est la charge du $j^{\text{ième}}$ nucléon.

Pour le calcul d'une probabilité de transition avec émission ou absorption d'un seul photon, il suffit de considérer le terme $H_1 \} \vec{A} \{$ de (1). A l'aide de (1) (3) et (4) on peut montrer [41] que l'invariance de jauge permet d'écrire :

$$H_1 \{ \vec{F} + \text{grad } G \} = H_1 \} F \{ + \frac{i}{\hbar c}[D, H_0]. \quad (5)$$

La probabilité de transition pour l'absorption d'un photon de moment $\hbar \vec{k}$ et de polarisation $\vec{e}$ est proportionnelle au carré de l'élément de matrice :

$$T_{fi} = < f \mid H_1 \{ A \} \mid i, ke > \quad (6)$$

où $i >$ et $f >$ désignent l'état initial et final des nucléons.

Si l'on fait un développement multipolaire du potentiel vecteur du champ de radiation on obtient à l'aide de (4) (5) et (6) :

$$T_{fi} = \left(\frac{2\pi\hbar c}{k}\right)^{1/2} \sum_{l=1}^{\infty} (ik)^l [< i \mid D_l \mid f > + < i \mid \mathfrak{M}_l \mid f >] \quad (7)$$

où :

$$D_l = \frac{1}{l!} \sum_j e_j (\vec{r}_j . \vec{e}) \left(\frac{\vec{k} . \vec{r}_j}{k}\right)^{l-1} \quad (8)$$

et :

$$\mathfrak{M}_l = - \frac{l}{(l+1)!} H_1 \left\} \left[ \left(\frac{\vec{e} \times \vec{k}}{k}\right) \times \vec{r} \right] \left(\frac{\vec{k} . \vec{r}}{k}\right)^{l-1} \right\{ \quad (9)$$

Il est facile de voir que $D_l$ est le moment électrique multipolaire d'ordre $2^l$. En général, on définit les multipôles à l'aide des représentations irréductible du groupe des rotations. Ici les $D_l$ sont des tenseurs symétriques *réductibles* de rang $l$ et de parité $(-1)^l$. Cela tient au fait qu'on a effectué un développement en puissance du vecteur d'onde au lieu du développement habituel en harmoniques sphériques. On vérifie aisément que $D_1$ est la projection du moment dipolaire électrique sur le vecteur polarisation et qu'à un facteur près $D_2$ est le tenseur quadrupolaire habituel.

Si l'on met en évidence le caractère scalaire de $H_1$, en écrivant :

$$H_1 = - \int \vec{j} . \vec{A} d\vec{r} \quad (10)$$

l'expression (9) devient :

$$\mathfrak{M}_l = \int \frac{l}{(l+1)!} \left[ \left(\frac{\vec{e} \times \vec{k}}{k}\right) . (\vec{r} \times \vec{j}) \right] \left(\frac{\vec{k} . \vec{r}}{k}\right)^{l-1} d\vec{r}. \quad (11)$$

$\mathfrak{M}_l$ se comporte pour une transformation des variables des particules

comme un tenseur de rang $l$ et de parité $(-1)^{l+1}$. Les $\mathfrak{M}_l$ engendrent donc les multipôles magnétiques.

D'après les expressions (8) et (9), on voit que les moments multipolaires électriques sont indépendants de la forme de l'hamiltonien d'interaction. S'il existe des effets d'échange, ils se manifesteront dans $H_1$ et n'auront d'influence que sur les transitions magnétiques. Ce résultat connu sous le nom de théorème de Siegert [49] peut s'énoncer de la manière suivante : les opérateurs de moments multipolaires électriques sont indépendants des effets d'échange. La preuve générale du théorème pour les multipôles d'ordre quelconque a été donnée par Austern et Sachs [41].

Il serait néanmoins erroné d'accorder au théorème de Siegert une validité absolue [19] [51]. En effet, la démonstration donnée plus haut repose sur l'hypothèse restrictive d'une distribution de charge ponctuelle. C'est seulement dans ce cas que la transformation de jauge s'exprime au moyen de l'expression de D donnée par (4).

L'invariance de jauge des équations du mouvement serait assurée de la même façon si l'on prenait, par exemple :

$$D = \int \rho(\vec{r}) G(\vec{r}) d\vec{r} \tag{12}$$

où $\rho$, la densité de charge, pourrait dépendre également des spins des nucléons. Or, on sait que l'élimination des variables mésiques qui est le point de départ du traitement phénoménologique donne lieu précisément à une distribution de charge entourant les nucléons. On peut s'attendre à ce que cette distribution s'annule à des distances très petites comparées à la longueur d'onde des photons (au moins jusqu'à 100 MeV). Dans ce cas la distribution ponctuelle est une bonne approximation et le théorème de Siegert décrit assez bien la réalité. Le calcul direct par la théorie des champs dans le cas particulier de l'approximation adiabatique pour un système de 2 nucléons, confirme que les moments dipolaires et quadrupolaires *électriques* dus aux effets d'échange s'annulent jusqu'à l'ordre $\frac{V_{\text{nucl.}}}{c}$ [36].

Pour calculer la contribution des effets d'échange aux moments multipolaires magnétiques, il est nécessaire, d'après (9), de connaître les termes correspondants de l'hamiltonien d'interaction $H_1 \{ A \}$. Si l'on ne part pas de la théorie des champs, une méthode pour construire $H_1 \{ A \}$ à partir de $H_0$ consiste précisément à s'appuyer sur l'invariance de jauge [2]. On sait que la transformation $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i - \frac{e_i}{c} \vec{A}(\vec{r}_i)$ qui garantit l'invariance de jauge conduit à un $H_1 \{ A \}$ qui donne les moments magnétiques « habituels » orbitaux et de spin. Mais l'hamiltonien $H_0$ peut également contenir un potentiel d'interaction nucléon-nucléon $V_{ij}(\vec{r}_{ij})$ avec opérateur d'échange. Un tel potentiel d'interaction,

qui décrit d'une manière phénoménologique l'échange de mésons entre nucléons, doit donc donner lieu à des termes d'échange dans $H_1 \{ A \}$ et par conséquent à des moments magnétiques d'échange. Une méthode pour passer de $V_{ij} \{ \vec{r}_{ij} \}$ à $V_{ij} \{ \vec{r}_{ij}, \vec{A} \}$ consiste à exprimer l'opérateur d'échange de Majorana $P_x$, par exemple, sous forme d'un potentiel dépendant des vitesses et à effectuer ensuite la transformation :

$$\vec{p}_i \to \vec{p}_i - \frac{e_i}{e} \vec{A}(\vec{r}_i) \ [37] \ [40].$$

Mais une telle description ne définit pas les moments multipolaires d'une manière univoque. Pour le voir, il est plus commode d'utiliser le formalisme équivalent à l'invariance de jauge et qui prend pour point de départ l'équation de continuité (2) [13]. Dans le cas d'une distribution de charge ponctuelle pour 2 nucléons.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{2} e \left\{ (1 + \tau_3^{(1)})\delta(\vec{r} - \vec{r}_1) + (1 + \tau_3^{(2)})\delta(\vec{r} - \vec{r}_2) \right\} \qquad (13)$$

Le commutateur $[\rho, H]$, outre les termes habituels, aura une contribution supplémentaire d'échange due à la dépendance en spin isotopique du potentiel d'interaction. Si l'on prend, par exemple, dans H le potentiel :

$$V = (\tau^{(1)} . \tau^{(2)})V_{12} \qquad (14)$$

caractéristique de l'indépendance de charge, on obtient à l'aide de (2) (13) et les règles de commutation des $\tau$ :

$$\operatorname{div} \vec{J}_{12} = \frac{e}{\hbar c} (\tau^{(1)} \times \tau^{(2)})_3 V_{12} [\delta(\vec{r} - \vec{r}_1) - \delta(\vec{r} - \vec{r}_2)]. \qquad (15)$$

Pour obtenir le moment magnétique $M_1$ on doit calculer d'après (11) l'expression :

$$\int \vec{r} \times \vec{J}_{12} d\vec{r} = \frac{(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}{2} \times \int J_{12}(r) dr + \int \left( r - \frac{r_1 + r_2}{2} \right) \times J_{12}(r) d\vec{r} \qquad (16)$$

que nous avons divisée en deux termes : le premier qui dépend de l'origine des coordonnées choisie, et le second qui n'en dépend pas. Si l'on utilise le fait que $J_{12}$ doit, pour des raisons physiques, s'annuler exponentiellement aux grandes distances, le théorème de Green donne :

$$\int J_{12}(r) d\vec{r} = - \int \vec{r} \operatorname{div} \vec{J}_{12} d\vec{r} \qquad (17)$$

le premier terme de (16) est complètement déterminé par (15) et sa contribution au moment magnétique est :

$$\mathfrak{M}_1^0 = \frac{1}{2} \frac{e}{\hbar c} [\tau^{(1)} \times \tau^{(2)}]_3 \left( \frac{\vec{e} \times \vec{k}}{k} \right) . (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) V_{12}. \qquad (18)$$

Par contre, on voit que le deuxième terme de (16) indépendant de l'origine n'est pas déterminé par l'équation de continuité.

On voit par conséquent que l'invariance de jauge ne suffit pas à déterminer la contribution des courants d'échange aux moments multipolaires. Certains auteurs [19] [37] ont pallié cette insuffisance en construisant toutes les formes phénoménologiques de $J_{12}$ compatibles avec les conditions générales d'invariance du problème.

## CHAPITRE III

## Formalisme covariant et probabilité de transition à partir d'un état lié.

Les insuffisances du traitement phénoménologique nous conduisent à faire appel à la théorie quantique des champs pour décrire l'interaction entre le système neutron-proton et le champ électro-magnétique.

Dans le cas qui nous intéresse, trois champs sont en présence, le champ des nucléons, le champ des mésons, et le champ électromagnétique. Le formalisme hamiltonien permet de déduire le courant additionnel dû à la présence du champ mésique d'une manière qui assure que l'invariance de jauge et l'équation de continuité sont satisfaites. Dans la photodésintégration du deutéron, où les états initiaux et finaux ne comportent pas de mésons libres, la théorie des champs nous permettra d'éliminer les variables mésiques sans faire intervenir l'hypothèse restrictive d'une distribution de charge ponctuelle introduite au chapitre II. Au contraire, les corrections mésiques au quadrivecteur courant, qui existerait en l'absence du champ de mésons, ont un effet équivalent à « l'étalement » de la distribution de charge et de courant attachés aux nucléons.

D'autre part, une théorie des champs covariante a le grand mérite de permettre un traitement relativiste qui est nécessaire aux hautes énergies. Dans le cas qui nous intéresse, le formalisme covariant est compliqué par le fait que l'état initial comporte un état lié. La formulation d'une équation d'onde complètement relativiste pour un système de deux particules en interaction a été donnée par Schwinger [47] et par Bethe et Salpeter [43]. Cette équation appliquée au cas de deux fermions liés par une interaction électromagnétique a permis de rendre compte d'une manière très précise :

1° des corrections d'entraînement du noyau au déplacement des niveaux d'énergie de l'hydrogène [44];

et 2° de la structure fine du spectre du positronium [26].

Dans le problème du deutéron, de nouvelles difficultés surgissent, liées au caractère particulier du champ mésique. Nous reviendrons plus loin sur ces difficultés. Il est néanmoins intéressant de montrer que les fonctions d'ondes relativistes de Bethe Salpeter apparaissent d'une façon naturelle quand on veut obtenir une expression covariante pour la probabilité de transition du système de deux nucléons de l'état initial lié à un état final du continu [1].

On part du principe que le champ électromagnétique étant un champ à couplage faible, il est légitime de traiter l'interaction électromagnétique comme une perturbation. Par contre, le champ des nucléons lié au champ mésique doit tenir compte de processus de tous les ordres. En représentant le système neutron-proton par des fonctions de Bethe Salpeter, on assure l'invariance relativiste et, en même temps, on inclut des interactions d'ordre supérieur.

Notre exposé se compose de trois parties. Dans une première partie, nous obtenons l'amplitude de transition sous la forme de l'élément de matrice (31) d'un opérateur représentant l'interaction électromagnétique pris entre deux vecteurs propres du champ de nucléons et de mésons couplés. Ces vecteurs propres sont, l'un le vecteur d'état du deutéron, l'autre le vecteur représentant l'état de diffusion du système neutron-proton.

Nous considérons ensuite le noyau de Feynman, approprié au problème d'un neutron et d'un proton en interaction avec le champ mésique et un champ électromagnétique extérieur. Après avoir rappelé les propriétés des fonctions d'ondes de Bethe Salpeter, nous montrons que l'équivalent relativiste de l'amplitude de transition obtenue précédemment, peut s'exprimer à l'aide du noyau de Feynman et des fonctions de Bethe Salpeter. Le noyau de Feynman agit comme une fonction d'interaction électromagnétique reliant une fonction de Bethe Salpeter pour le deutéron à une fonction de Bethe Salpeter pour la diffusion de deux nucléons.

Finalement on développera la fonction d'interaction en puissances de la constante de couplage du champ électromagnétique et on conservera le terme qui correspond au processus de photodésintégration. Le noyau résultant apparaîtra comme une somme de diagrammes de Feynman représentant 1 photon et $n$ mésons en vol simultanément.

**Probabilité de transition à partir d'un état lié.** — Considérons l'hamiltonien total du système :

$$H = H_I + H_{el} = H_0 + H_{\mu-N} + H_{el} \tag{1}$$

[1] Dans son étude sur les corrections au moment magnétique et au moment quadrupolaire du deutéron, F. Villars [51] avait déjà postulé l'existence d'une telle forme covariante.

où $H_0$ est l'hamiltonien des champs libres, $H_{\mu-N}$ l'hamiltonien d'interaction du champ mésique et du champ des nucléons, et $H_{el}$ l'hamiltonien d'interaction du champ électromagnétique avec les deux autres champs. L'équation de Schrödinger du système s'écrit [1] :

$$i\frac{\partial \mid \Psi(t)>}{\partial t} = H \mid \Psi(t)>. \qquad (2)$$

Soit $\mid \Phi k>$ et $\mid \Psi k>$ les vecteurs propres de $H_0$ et $H_I$ respectivement. On a alors :

$$H_0 \mid \Phi_b k> = E_b \mid \Phi_b k> \qquad (3)$$

$$H_I \mid \Psi_n k> = E_n \mid \Psi_n k>. \qquad (4)$$

$k>$ est un vecteur d'état représentant les photons libres. Il est clair, d'après la définition de $H_I$ que $\mid \Psi_n k> = \mid \Psi_n> \mid k>$.

Dans la représentation de Schrödinger, la variation avec le temps du vecteur d'état est donnée par :

$$\mid \Psi(t)> = [\exp(-iHt)] \mid \Psi(o)>. \qquad (5)$$

Dans le cas de la photodésintégration $\Psi(o)>$ obéira à l'équation [32] :

$$\mid \Psi^{(+)}(o)> = \mid \Psi_\alpha k> + \frac{1}{E_a - H_I + i\eta}(H_{el}) \mid \Psi_a^{(+)}(o)> \qquad (6)$$

où $\mid \Psi_\alpha k>$ est le produit du vecteur d'état du deutéron et du vecteur d'état représenté par l'onde plane du photon incident (d'impulsion $\vec{k}$). La quantité imaginaire infinitésimale $\eta$, ajoutée à l'énergie totale $E_a$, sélectionne les ondes diffusées divergentes. Ce choix particulier de condition aux limites est indiqué par le signe $(+)$ en exposant du vecteur d'état.

La probabilité pour qu'au temps $t = +\infty$, le neutron et le proton se trouvent dans l'état $\Phi_b$ avec o photon est donnée par :

$$\mid W_{ba} \mid^2 = \mid \lim_{t\to\infty} < o\Phi_b(t) \mid \Psi_a^{(+)}(t)> \mid^2 = \mid \lim_{t\to\infty} < o\Phi_b \mid e^{iH_0 t}\Psi_a^{(+)}(t)> \mid^2. \qquad (7)$$

Nous nous placerons maintenant dans une « représentation d'interaction liée » dans laquelle le vecteur d'état du système est constant dans le temps si le champ électromagnétique est absent. Pour cela, nous effectuons la transformation unitaire :

$$\mid \Psi'_a(t)> = \exp(iH_I t) \mid \Psi_a(t)>. \qquad (8)$$

Si l'on définit l'opérateur T $(t, t_0)$ par :

$$\mid \Psi'_a(t)> = T(t, t_0) \mid \Psi'_a(t_0)>. \qquad (9)$$

(1) Nous utiliserons dans la suite un système d'unités dans lequel $\hbar = c = 1$.

T est solution de l'équation intégrale :

$$T(t, t_0) = 1 - i\int_{t_0}^{t} H^{I}_{el}(t')T(t', t_0)dt' \tag{10}$$

où :

$$H^{I}_{el}(t) = \exp(iH_I t)H_{el} \exp(-iH_I t). \tag{11}$$

Il sera commode pour la suite de prendre dans (9) et (10) la limite $t_0 \to -\infty$. Si l'on veut obtenir, en toute rigueur, le passage à la limite, il est nécessaire de définir [21] :

$$T(t, -\infty) = L_{t_0 \to -\infty} T(t, t_0) = \lim_{\varepsilon \to 0+} \varepsilon \int_{-\infty}^{0} dt_0 e^{-\varepsilon t_0} T(t, t_0). \tag{12}$$

L'opération L définie par (12) donne bien $T(t, -\infty)$ si cette limite existe, et donne o si T oscille quand $t_0 \to -\infty$. Dans ce cas, on a :

$$|\Psi^{+\prime}_{a}(t)> = L_{t_0 \to -\infty} T(t, t_0) \, | \Psi^{I}_{a}(t_0)> = T(t, -\infty) \, | \Psi^{I}_{\alpha} k> \tag{13}$$

où $T(t, -\infty)$ obéit à l'équation intégrale :

$$T(t, -\infty) = 1 - i\int_{-\infty}^{t} H^{I}_{el}(t')T(t', -\infty). \tag{14}$$

Pour montrer que la limite $t_0 \to -\infty$ dans (13) correspond bien à des ondes diffusées divergentes (indiquées par l'exposant (+), nous allons chercher l'équation à laquelle obéit $|\Psi^{I(+)\prime}_{a}(o)>$. Si l'on utilise l'équation intégrale (14), on obtient à l'aide de (8) (11) et (13) :

$$\left.\begin{aligned} |\Psi^{I(+)\prime}_{a}(o)> &= |\Psi^{I}_{\alpha} k> \\ &- i\int_{-\infty}^{0} \exp(iH_I t')H_{el} \exp(-iHt') \, | \Psi^{(+)}_{a}(o)> dt'. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Par définition :

$$\Psi^{I(+)\prime}_{a}(o)> = \Psi^{I(+)}_{a}(o)> \quad \text{et} \quad H\Psi^{(+)}_{a}(o) = E_a \Psi^{(+)}_{a}(o).$$

Si l'on tient compte également de :

$$-i\int_{-\infty}^{0} e^{-ixt'} dt' \equiv \delta_+(x) = \lim_{\eta \to 0} \frac{1}{x + i\eta} \tag{16}$$

on obtient à nouveau l'équation (6), ce qui montre que la limite $t \to -\infty$ telle qu'elle a été prise dans (13) correspond bien à un $\Psi^{(+)\prime}_{a}$.

A l'aide de (8) et (13) l'expression (7) devient :

$$W_{ba} = \lim_{t \to \infty} < o\Phi_b \, | U(t, o)T(t, -\infty) \, | \Psi_{\alpha} k> \tag{17}$$

où :

$$U(t, o) = \exp(iH_0 t) \exp(-iH_I t). \tag{18}$$

Nous allons montrer que :

$$U^{+}(\infty, o) \mid \Phi_b > = \mid \Psi_b^{(-)} > \quad \text{où} \quad \mid \Psi_b^{(-)} >$$

est un vecteur propre ([1]) de $H_I$ obéissant à l'équation :

$$\mid \Psi_b^{(-)} > = \mid \Phi_b > + \frac{1}{E_b - H_0 - i\eta} H_{\mu-N} \mid \Psi_b^{(-)} >. \tag{19}$$

L'interprétation physique de $\Psi_b^{(-)}$ apparaît clairement. C'est le vecteur d'état approprié au problème de la diffusion de deux nucléons avec la condition aux limites d'une onde plane plus une onde *convergente.*

D'après (18) il est clair que $U^{+}(t, o)$ obéit à l'équation intégrale :

$$U^{+}(t, o) = 1 + i \int_0^t U^{+}(t', o) H_{\mu-N}^{int}(t') dt' \tag{20}$$

où :

$$H_{\mu-N}^{int} = \exp(iH_0 t) H_{\mu-N} \exp(-iH_0 t) \tag{21}$$

est un opérateur de la « représentation d'interaction » habituelle.

Si l'on prend la limite $t \to \infty$ dans (20), on obtient à l'aide de (18) (21) et (3) :

$$U^{+}(\infty, o) \mid \Phi_b > = \mid \Phi_b > + \frac{1}{E_b - H_I - i\eta} H_{\mu-N} \mid \Phi_b >. \tag{22}$$

Dans le passage de (20) à (22), on a également utilisé le fait que :

$$+ i \int_0^\infty \exp(-ixt') dt' \equiv \delta_{-}(x) = \lim_{\eta \to 0} \frac{1}{x - i\eta}. \tag{23}$$

Il est maintenant facile de voir que les membres de droite des équations (19) et (22) sont équivalents [21] [10]. En effet, si l'on effectue un développement de $(E_b - H_I - i\eta)^{-1}$ en puissance de $H_{\mu-N}$ le membre de droite de (22) devient équivalent à la solution de l'équation (19) par itération, ce qui permet d'écrire :

$$U^{+}(\infty, o) \mid \Phi_b > = \mid \Psi_b^{(-)} >. \tag{24}$$

En utilisant (24), on obtient finalement pour l'amplitude de transition (17) :

$$W_{ba} = < o\Psi_b^{(-)} \mid T(\infty, -\infty) \mid \Psi_\alpha k >. \tag{25}$$

Si l'on considère un processus de limite pour $t \to +\infty$ similaire à (12) :

$$T(\infty, t_0) = \lim_{\varepsilon \to 0+} \varepsilon \int_0^\infty dt' e^{-\varepsilon t'} T(t', t_0) \tag{26}$$

([1]) Pour simplifier la notation, nous écrivons $\mid \Psi_b^{(-)}(o) > = \mid \Psi_b^{(-)} >$.

on a d'après (14) :

$$T(\infty, \infty) = 1 - i \int_{-\infty}^{\infty} H_{el}^{I}(t') T(t', -\infty). \qquad (27)$$

Il sera commode pour la suite d'exprimer $T(\infty, -\infty)$ dans la notation des opérateurs ordonnés dans le temps de Feynman [18]. Dans ce cas (27) peut s'écrire :

$$T(\infty, \infty) = P\left(\exp - i \int_{-\infty}^{\infty} H_{el}^{I}(t') dt'\right) \qquad (28)$$

où le symbole P indique que les termes dans le développement en puissance de l'exponentielle doivent être ordonnés de façon que les temps aillent en croissant de la droite vers la gauche.

Dans l'expression (25) pour l'amplitude de transition, l'interaction électromagnétique est tout entière contenue dans l'opérateur T. L'élément de matrice est pris entre deux vecteurs propres de l'hamiltonien des champs de nucléons et de mésons couplés, représentant l'état lié du deutéron, d'une part, et un état du continu, d'autre part. Des probabilités de transition de ce type ont souvent été utilisées dans la littérature et une expression voisine de $W_{ba}$ a été obtenue par Gell-Mann et Goldberger [21] dans une représentation indépendante du temps. La formule (25) est particulièrement commode pour obtenir un formalisme covariant et faire apparaître les fonctions relativistes de Bethe-Salpeter.

**Formalisme covariant.** — Dans ce paragraphe nous utiliserons essentiellement les méthodes développées par Gell-Mann et Low [20] pour déduire l'équation de Bethe-Salpeter, en les généralisant au cas où un champ électromagnétique extérieur est présent en plus du champ des nucléons et du champ mésique. Considérons le noyau de Feynmann approprié au problème d'un neutron et d'un proton en interaction avec le champ mésique et le champ électromagnétique. On peut le définir par [47] [20] :

$$K^{A}(x_1 x_2 ; x_3 x_4) = \varepsilon < \Psi_0 \mid P(\psi_a(x_1)\psi_b(x_2)\overline{\psi}_a(x_3)\overline{\psi}_b(x_4)) \mid \Psi_0 > (^1) \qquad (29)$$

où $\Psi_a$ et $\Psi_b$ sont les opérateurs de Heisenberg habituels se référant aux deux particules $a$ et $b$. $\varepsilon$ est $-1$ si la permutation des temps (1 234) engendrée par P est paire, $+1$ si elle est impaire. $\mid \Psi_0 >$ est le vide « réel », vecteur propre de l'hamiltonien total.

La variation des $\Psi(x)$ en fonction du temps est donnée par :

$$\psi(x) = \exp(iHt)\psi(0) \exp(-iHt). \qquad (30)$$

(1) On définit $\overline{\psi} = \psi^* \gamma_4$ où $\gamma_4$ est le spineur de Dirac habituel.

Dans la « représentation d'interaction liée », introduite précédemment, on aura :

$$\psi^{I}(x) = \exp(iH_{I}t)\psi(o)\exp(-iH_{I}t) \tag{31}$$

si bien que les $\psi(x)$ et les $\psi^{I}(x)$ sont liés par la relation :

$$\psi(x) = T^{-1}(t, o)\psi^{I}(x)T(t, o) \tag{32}$$

où :

$$T(t, o) = \exp(iH_{I}t)\exp(-iHt). \tag{33}$$

Il est clair que le T donné par (33) est identique à l'opérateur T défini précédemment.

D'autre part, le vecteur d'état du vide réel peut s'exprimer en fonction du vecteur d'état du vide en l'absence de champ électromagnétique par la relation :

$$|\Psi_{0}> = T(o, -\infty)|\Psi_{0}; o> = T^{+}(\infty, o)|\Psi_{0}; o>. \tag{34}$$

Pour prouver (34) on utilise des arguments semblables à ceux qui nous ont servi à établir (13) et (24) excepté que dans le cas présent $|\Psi_{0}>$ et $|\Psi_{0}; o)$ ne correspondent pas à la même énergie propre. C'est la difficulté que l'on rencontre chaque fois que l'on a affaire à la définition du vide réel [20]. En fait, cette question n'aura aucune incidence sur la suite des raisonnements qui restent valables si le $|\Psi_{0}>$ dans (29) est défini dès le début par (34).

Si l'on écrit la solution de (10) sous la forme :

$$T(t, t_{0}) = \exp(iH_{I}t)\exp(-iH[t - t_{0}])\exp(-iH_{I}t_{0}) \tag{35}$$

dont l'expression (33) est un cas particulier, il devient évident que l'on a :

$$T(t, o)T^{-1}(t', o) = T(t, t'). \tag{36}$$

A l'aide de (32) (34) et (36) on obtient pour le noyau de Feynman (29) :

$$\left.\begin{aligned} &K^{A}(x_{1}x_{2}; x_{3}x_{4}) \\ &= \varepsilon < o; \Psi_{0} | P[T(\infty, -\infty)\psi_{a}^{I}(x_{1})\psi_{b}^{I}(x_{2})\overline{\psi}_{a}^{I}(x_{3})\overline{\psi}_{b}^{I}(x_{4})] | \Psi_{0}; o > \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

où $T(\infty, -\infty)$ est donné par les formules (27) ou (28).

Il est maintenant facile de faire apparaître les fonctions de Bethe-Salpeter dans l'expression (37) de $K^{A}$.

Dans la photodésintégration, on ne s'intéressera qu'aux termes du premier ordre en $e$, où $e$ représente dans nos unités la constante de couplage électromagnétique. On peut donc considérer le champ électromagnétique comme un champ extérieur non quantifié. Si l'on prend dans l'expression (37) de $K^{A}$ la limite :

$$t_{1} = t_{2} = t' \to +\infty \quad \text{et} \quad t_{3} = t_{4} = t \to -\infty,$$

et si l'on tient compte que les $\Psi_n$ forment un système complet on obtient :

$$\left.\begin{aligned}&\lim_{\substack{t'\to\infty\\ t\to-\infty}} K^A(x_1x_2\,;x_3x_4) = \lim_{\substack{t'\to\infty\\ t\to-\infty}} \sum_{n,n'} \varepsilon(12) < \Psi_0 \mid P[\psi_a^I(x_1)\psi_b^I(x_2)] \mid \Psi_n > \\ &. < \Psi_n \mid T(\infty, -\infty) \mid \Psi_{n'} > < \Psi_{n'} \mid P[\overline{\psi}_a^I(x_3)\overline{\psi}_b^I(x_4)] \mid \Psi_0 > \varepsilon(43) \\ &= \lim_{\substack{t'\to\infty\\ t\to-\infty}} \sum_{n,n'} \chi_n(x_1x_2) < \Psi_n \mid T(\infty, -\infty) \mid \Psi_{n'} > \overline{\chi}_{n'}(x_3x_4)\end{aligned}\right\} \quad (38)$$

où les $\chi_n$ et $\overline{\chi}_{n'}$ sont par définition les fonctions de Bethe-Salpeter [20] :

$$\chi_n(x_1x_2) = < \Psi_0 \mid \varepsilon(1,2)P[\psi_a^I(x_1)\psi_b^I(x_2)] \mid \Psi_n > \text{ (1)} \quad (39)$$

$$\overline{\chi}_{n'}(x_3x_4) = < \Psi_{n'} \mid \varepsilon(4,3)P[\overline{\psi}_a^I(x_3)\overline{\psi}_b^I(x_4)] \mid \Psi_0 > . \quad (40)$$

D'après (31) les $\psi^I(x)$ sont les opérateurs de Heisenberg qui correspondent au problème de l'interaction entre le champ de nucléons et le champ de mésons en l'absence de champ électromagnétique.

Avant de poursuivre, nous rappellerons brièvement les principales propriétés des fonctions d'ondes de Bethe-Salpeter, dont nous aurons besoin par la suite. Du fait que les $\Psi_n >$ sont des vecteurs propres de l'opérateur impulsion-énergie des champs de nucléons et mésons couplés, on peut séparer le mouvement du centre de gravité du système neutron-proton.

Si :

$$X_\mu = \frac{1}{2}(x_{1\mu} + x_{2\mu}) \qquad \text{et} \qquad x_\mu = x_{1\mu} - x_{2\mu},$$

on a :

$$i\frac{\partial}{\partial X_\mu}\chi_n(x_1x_2) = (K_\mu^n - K^0{}_\mu)\chi_n(x_1, x_2), \quad (41)$$

où $K_\mu^n$ et $K_\mu^0$ sont les valeurs propres de l'opérateur impulsion-énergie associées aux vecteurs propres $\mid \Psi_n >$ et $\mid \Psi_0 >$ respectivement. $K_\mu^n$ correspond au $E_n$ de la définition (4) excepté que, maintenant, les opérateurs représentant les photons libres n'apparaissent plus puisque le champ électromagnétique est considéré comme un champ extérieur. A l'aide de (41) nous pouvons écrire :

$$\chi_n(x_1, x_2) = \exp\left[-i(K_\mu^n - K_\mu^0)X_\mu\right]\chi_n(x) \text{ (2)}. \quad (42)$$

De la même façon, on a :

$$\overline{\chi}_{n'}(x_1, x_2) = \exp\left[i(K_\mu - K_\mu^0)X_\mu\right]\overline{\chi}_n(x). \quad (43)$$

(1) $\varepsilon(12)$ est égal à $+1$ si $t_1 > t_2$ et à $-1$ si $t_1 < t_2$.

(2) Nous utilisons la notation de Feynman :

$$a_\mu b_\mu = a_4b_4 - a_1b_1 - a_2b_2 - a_3b_3 \equiv a.b.$$

Considérons maintenant le noyau de Feynman analogue à (35) mais en l'absence de champ électromagnétique. A l'aide de (39) et (40) on peut écrire pour $t_1, t_2 > t_3, t_4$ :

$$\left.\begin{aligned} K(x_1 x_2 ; x_3 x_4) &= \varepsilon < \Psi_0 \mid P(\overline{\psi}^I_a(x_1)\psi^I_b(x_2)\psi_a(x_3)\overline{\psi}_b(x_4)) \mid \Psi_0 > \\ &= \sum_n \chi_n(x_1 x_2)\overline{\chi}_n(x_3 x_4) \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

Bethe et Salpeter [43] ont montré que K obéit à l'équation intégrale [1]

$$\left.\begin{aligned} K(x_1 x_2 ; x_3 x_4) = S'^{(a)}_F(1, 3)S'^{(b)}_F(2, 4) - \int_{-\infty}^{+\infty} d^4x_5 d^4x_6 d^4x_7 d^4x_8 \\ .S'^{(a)}_F(1, 5)S'^{(b)}_F(2, 6).G(5, 6 ; 7, 8)K(x_7 x_8, x_3 x_4). \end{aligned}\right\} \quad (45)$$

où :

$$S'^{(a)}_F(1, 3) = \varepsilon(1, 3) < \Psi_0 \mid P[\psi^I_a(x_1)\overline{\psi}^I_a(x_3)]\Psi_0 >, \text{ etc...} \quad (46)$$

et la fonction d'interaction G est une somme des termes d'ordre croissant en $g^2$. A un ordre donné G représente la suite de tous les diagrammes de Feynman qui sont irréductibles au sens de Bethe-Salpeter. On appelle : diagrammes irréductibles au sens de Bethe-Salpeter, les diagrammes ne pouvant pas être coupés par une ligne du genre espace qui ne rencontre que deux lignes de nucléons.

Ainsi, à l'ordre le plus bas, G représente le diagramme suivant, où un seul méson virtuel est échangé entre les deux nucléons :

G = [diagramme : lignes $x_1$–$x_3$ et $x_2$–$x_4$ reliées par une ligne pointillée] (47)

le développement de G en puissance de $g^2$ est beaucoup moins restrictif qu'un développement correspondant de K, puisque le noyau obtenu à l'aide de l'équation integrale (45) avec un G d'un ordre donné, comprendra certaines contributions de tous les ordres en $g^2$. Le G indiqué par (47) donne lieu à ce qu'on appelle l'approximation « échelle ».

Une équation intégrale pour les fonctions de Bethe-Salpeter peut être déduite à partir de l'équation intégrale (45) pour le noyau K [20]. Dans le cas où $\chi_n$ correspond à un état $\Psi_n$ du continu on obtient :

$$\left.\begin{aligned} \chi_n(1, 2) = \Phi(1, 2) - \int d^4x_5 d^4x_6 d^4x_7 d^4x_8 S'^{(a)}_F(1, 5)S'^{(b)}_F(2, 6) \\ .G(5, 6 ; 7, 8)\chi_n(7, 8) \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

où $\Phi(1, 2)$ représente une onde plane de deux nucléons titres au temps $t_1$

[1] Nous utiliserons souvent la notation abrégée : $(f1, 2) = f(x_1, x_2)$.

et $t_2$ respectivement. Pour la fonction $\overline{\chi}_n(1, 2)$ on peut montrer facilement qu'on a :

$$\chi_n(1, 2) = \overline{\Phi}(1, 2) - \int \overline{\chi}_n(7, 8) G(7, 8; 5, 6) S_F'^{(a)}(5, 1) S_F'^{(b)}(6, 2) \times d^4x_5 d^4x_6 d^4x_7 d^4x_8 \quad (49)$$

Si on a affaire à un état lié que nous désignerons par $\Psi_\alpha$, la fonction de Bethe-Salpeter qui lui correspond obéit à l'équation homogène :

$$\chi_\alpha(1, 2) = -\int d^4x_5 d^4x_6 d^4x_7 d^4x_8 S_F'^{(a)}(1, 5) S_F'^{(b)}(2, 6) \times G(5, 6; 7, 8) \chi_\alpha(7, 8). \quad (50)$$

Revenons à l'équation (38) et multiplions les deux membres à gauche par $\overline{\chi}_b(x_1x_2)\gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)}$ et à droite par $\gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)}\chi_\alpha(x_3x_4)$; puis prenons les limites $t' \to \infty$ et $t \to -\infty$ au sens de $L_{\substack{t' \to \infty \\ t \to -\infty}}$ défini plus haut et intégrons sur $\vec{x}_3$, $\vec{x}_4$, $\vec{x}_1$, $\vec{x}_2$. On obtient ainsi à l'aide de (42) et (43) :

$$L_{\substack{t' \to \infty \\ t \to -\infty}} \iint \overline{\chi}_b(\vec{x}_1t', \vec{x}_2t')\gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)} K^A(\vec{x}_1t', \vec{x}_2t'; \vec{x}_3t, \vec{x}_4t)\gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)}\chi_\alpha(\vec{x}_3t, \vec{x}_4t) . d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 d\vec{x}_4 = P_2(b) < \Psi_b \mid T(\infty, -\infty) \mid \Psi_\alpha > P_2(\alpha) \quad (51)$$

où :

$$P_2(n) = \int \chi_n^*(\vec{x})\chi_n(\vec{x}) d\vec{x}. \quad (52)$$

Nous supposerons que $\chi_b$ correspond à un vecteur d'état $\mid \Psi_b >$ du continu et $\chi_\alpha$ au vecteur de l'état fondamental du deutéron $\mid \Psi_\alpha >$. Dans l'expression (38), on peut utiliser un système complet de $(\Psi_n >$ en choisissant pour les états du continu soit les $\Psi_n^{(-)}$, soit les $\Psi_n^{(+)}$. Les propriétés des $\overline{\chi}_n$ montrent que ce sont les $\Psi_n^{(-)}$ qui apparaissent dans la définition (40) et par conséquent c'est un $\Psi_b^{(-)}$ qui doit figurer dans l'expression (51).

D'après l'expression (25), on peut, à l'aide de (51), écrire pour l'amplitude de transition $W_{ba}$ :

$$P_2(b) W_{ba} P_2(\alpha) = < o L_{\substack{t' \to \infty \\ t \to -\infty}} \iint \overline{\chi}_b(\vec{x}_1t', \vec{x}_2t')\gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)} K^A(\vec{x}_1t', \vec{x}_2t'; \vec{x}_3t, \vec{x}_4t) . \gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)}\chi_\alpha(\vec{x}_3t, \vec{x}_4t) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 d\vec{x}_4 k > \quad (53)$$

où l'on a indiqué les vecteurs $o >$ et $k >$ pour rappeler que l'amplitude du champ électromagnétique dans $K^A$ correspond à l'absorption d'un photon.

**Développement du noyau en puissance de** $e$. — Revenons maintenant à l'expression (37) de $K^A$ que l'on peut écrire (dans le cas d'un champ électromagnétique extérieur) avec l'aide de (28) :

$$\left.\begin{array}{l} K^A(x_1x_2\,;x_3x_4) = \varepsilon < \Psi_0 \mid P\left[\exp\left(-i\int_{-\infty}^{+\infty} H_{el}^I(t')dt'\right.\right. \\ \qquad\qquad \left.\left. .\,\psi_a^I(x_1)\psi_b^I(x_2)\bar{\psi}_a^I(x_3)\bar{\psi}_b^I(x_4)\right]\Psi_0 > \end{array}\right\} \quad (54)$$

En « représentation d'interaction », il est clair, que l'on a :

$$\left.\begin{array}{l} K^A(x_1x_2\,;\,x_3x_4) = \varepsilon < \Phi_0 \mid P[\exp(-i\int_{-\infty}^{\infty} H_{el}^{int}(t')dt') \\ .\exp(-i\int_{-\infty}^{\infty} H_{\mu-N}^{int}(t'')(dt'')\,.\,\psi_a^{int}(x_1)\psi_b^{int}(x_2)\bar{\psi}_a^{int}(x_3)\bar{\psi}_b^{int}(x_4)]\Phi_0 > \end{array}\right\} \quad (55)$$

Si l'on développe $K^A$ en puissance de $e$ on obtient :

$$\left.\begin{array}{l} K^A(x_1x_2\,;\,x_3x_4) = K(x_1x_2\,;\,x_3x_4) + \varepsilon < \Phi_0 \mid P[-i\int_{-\infty}^{\infty} H_{el}^{int}(t')dt' \\ \exp(-i\int_{-\infty}^{\infty} H_{\mu\text{-}N}^{int}(t'')dt''\,.\,\psi_a^{int}(x_1)\psi_b^{int}(x_2)\bar{\psi}_a^{int}(x_3)\bar{\psi}_b^{int}(x_4)]\Phi_0| > + \dots \end{array}\right\} \quad (56)$$

Le premier terme de (56) ne donnera aucune contribution à l'élément de matrice (53). Le deuxième terme est le seul qui nous intéresse pour la photodésintégration si l'on néglige les corrections radiatives d'origine électromagnétique.

En développant le deuxième terme de (56) en puissance de $g^2$ et en utilisant les règles de Feynman, on obtient une somme de diagrammes dans lesquels le champ électromagnétique n'agit qu'une seule fois. En sommant ces termes dans un ordre particulier (de la même manière qu'on l'a déjà fait pour obtenir (45) on peut écrire :

$$\left.\begin{array}{l} K_{(1)}^A(x_1x_2\,;\,x_3x_4) \cong \int_{-\infty}^{\infty} K(x_1x_2\,;\,x_5x_6)G_{(1)}^A(x_5x_6\,.\,x_7x_8) \\ \qquad\qquad K(x_7x_8\,;\,x_3x_4)\,.\,d^4x_1d^4x_2d^4x_3d^4x_4 \end{array}\right\} \quad (57)$$

où l'on n'a conservé que les termes du premier ordre en $e$.

$G_{(1)}^A$ est la somme de tous les diagrammes ne contenant qu'une seule ligne extérieure de photon et ne pouvant pas être décomposés en diagrammes plus simples reliés seulement entre eux par deux lignes de nucléons.

En utilisant (42), (43) et (44) on peut montrer facilement que l'on a :

$$\lim_{t\to-\infty}\int K(x_1, x_2, \vec{x}_3t, \vec{x}_4t)\gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)}\chi_n(\vec{x}_3t, \vec{x}_4t)d\vec{x}_3d\vec{x}_4 = \chi_n(x_1x_2)P_2(n) \quad (58)$$

et :

$$\left.\begin{array}{l} \lim_{t'\to-\infty}\int \bar{\chi}_n(\vec{x}_1t', \vec{x}_2t')\gamma_4^{(a)}\gamma_4^{(b)}K(\vec{x}_1t', \vec{x}_2t', x_3x_4) \times d\vec{x}_1d\vec{x}_2 \\ \qquad\qquad = \bar{\chi}_n(x_3x_4)P_2(n) \end{array}\right\} \quad (59)$$

Si l'on porte l'expression (57) dans l'équation (53), on obtient finale-

ment, à l'aide de (58) et (59), l'expression suivante pour l'amplitude de transition relative à la photodésintégration :

$$W_{ba} = \int_{-\infty}^{\infty} d^4x_1 d^4x_2 d^4x_3 d^4x_4 \bar{\chi}_b(x_1x_2) \cdot \langle o \mid G^A_{(1)}(x_1x_2\,;\,x_3x_4) \mid k \rangle \chi_\alpha(x_3x_4) \quad (60)$$

$G^A_{(1)}$ qui est du premier ordre en $e$ peut lui-même être développé en puissance de $g^2$ :

$$G^A_{(1)} = G^0_{(1)} + G^2_{(1)} + \ldots + G^n_{(1)} + \ldots \quad (61)$$

où $G^n_{(1)}$ sera du $n^{\text{ième}}$ ordre en $g^2$. $G^n_{(1)}$ désigne dans ce cas la somme des

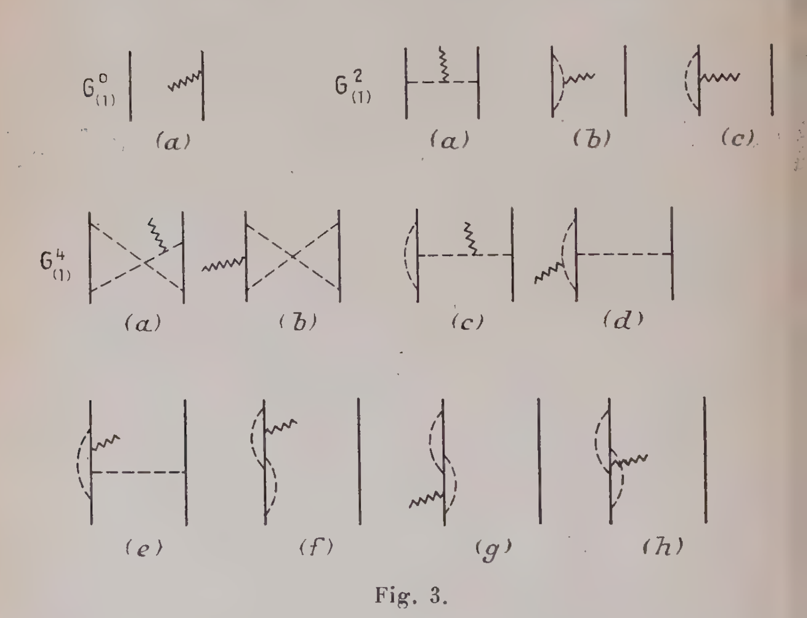



Fig. 3.

diagrammes contenant une ligne de photon extérieure et $n$ lignes de mésons, et irréductibles au sens de Bethe-Salpeter. Quelques-uns de ces diagrammes sont donnés sur la figure 3.

Il faut remarquer qu'un développement de $G^n_{(1)}$ en puissance de $g^2$ est beaucoup plus légitime qu'un développement correspondant pour l'amplitude de transition. En effet, si l'on se limite à un $G^n_{(1)}$ d'ordre donné, on voit d'après (60) que l'amplitude de transition $W_{ba}$ comprendra néanmoins, par l'intermédiaire des fonctions de Bethe-Salpeter, des diagrammes de tous les ordres en $g^2$ ne contenant pas de lignes de photons. Autrement dit, l'amplitude de transition tient compte de tous les

échanges de mésons virtuels pendant le temps où le photon n'interagit pas directement avec le deutéron.

La méthode que nous avons exposée permet donc de limiter le développement selon la constante de couplage $g^2$ du champ mésique à l'intervalle de temps pendant lequel le photon interagit avec le système. Avant et après l'interaction électromagnétique, on tient compte des forces nucléaires à l'approximation voulue en prenant les fonctions de Bethe-Salpeter appropriées.

## CHAPITRE IV

**Les différents types de courants d'échange.** — La contribution des courants d'échange aux moments magnétiques et quadrupolaires du deutéron a été étudiée à l'aide de la théorie des champs par plusieurs auteurs [51] [14] [48] [50]. Dans le calcul de ces moments, les effets mésiques interviennent à deux stades différents. D'une part, dans la forme du potentiel neutron-proton que l'on déduit de la théorie des champs, et par conséquent dans la fonction d'onde du deutéron qui en découle ; d'autre part dans la forme du vecteur d'état lui-même qui doit tenir compte des mésons virtuels associés au système neutron-proton. Pour le premier effet, on peut remédier aux insuffisances de la théorie des forces nucléaires en prenant une fonction d'onde phénoménologique. Le deuxième type de correction qui tient compte des coordonnées mésiques, et que l'on néglige habituellement, peut se déduire de la théorie des champs.

Dans le cas de la photodésintégration du deutéron les résultats expérimentaux indiquent que l'effet mésique, responsable de l'accroissement de la section efficace, est du même ordre de grandeur que « l'effet habituel », du moins pour des énergies supérieures à quelques dizaines de MeV Dans le langage de la théorie des champs les « effets habituels » considérés au chapitre I, correspondent aux processus pour lesquels le photon est absorbé par le proton, alors qu'aucun méson n'est en vol. Pour préciser la terminologie, on appellera effet mésique les effets dûs à la présence simultanée d'un photon et d'un ou de plusieurs mésons virtuels en vol. Quand l'effet mésique proviendra de l'échange d'un ou de plusieurs mésons entre les deux nucléons, par opposition à l'émission et à l'absorption des mésons par le même nucléon, on dira qu'on a affaire à un effet de courant d'échange.

Il est clair que le formalisme covariant, développé au chapitre précédent, ne fait, en général, aucune distinction entre les effets habituels et les effets mésiques. Ainsi même le diagramme $G^0_{(1)}$ d'ordre zéro (fig. 3),

contient des effets de courants d'échange. La fonction d'interaction a la forme :

$$G_1^{(0)}(x_1x_2\,;\,x_3x_4) = G_1^{(0)}(x_1)\delta(x_1-x_3)\delta(x_2-x_4), \qquad (1)$$

et l'amplitude de transition qui lui correspond peut s'écrire :

$$W_{ba} = \int \bar{\chi}_b(x_1, x_2) < 0 \mid G_1^{(0)}(x_1) \mid k > \chi_\alpha(x_1, x_2) d^4x_1 d^4x_2. \qquad (2)$$

En prenant « l'approximation échelle » pour $\chi_\alpha$, on voit immédiatement que (2) contiendra, par exemple, le diagramme de la figure 4 où les points sont ordonnés dans le temps, et qui correspond, par conséquent, à un effet de courant d'échange. Comme dans le cas des diagrammes correspondants du moment quadrupolaire du deutéron, on s'attend à ce que les effets de courant d'échange ne représentent qu'une correction de quelques centièmes par rapport aux effets habituels. On peut l'expliquer par le fait que le nucléon étant lourd, son mouvement et le courant qui lui est associé, ne sont guère modifiés par la présence d'un méson en vol. Cet argument s'applique également au diagramme $G_{(1)}^4(b)$ (fig. 3) du 4e ordre en $g$. La situation est complètement différente en ce qui concerne le processus de l'absorption directe des photons par les mésons virtuels. Dans ce cas, il ne s'agit pas d'une correction mésique au courant des *nucléons*, mais de la contribution du courant *mésique* lui-même, dont la théorie habituelle ne tient pas compte. Nous nous bornerons, dans la suite, à la considération des processus de photodésintégration pour lesquels le photon est absorbé directement par le méson. Pour les distinguer des autres courants d'échange, nous les appellerons courants *mésiques* d'échange. Le calcul sera effectué au deuxième et au quatrième ordre en $g$. Les fonctions d'interaction $G_{(1)}$ correspondantes sont représentées par les diagrammes $G_{(1)}^2(a)$ et $G_{(1)}^4(a)$ (fig. 3).

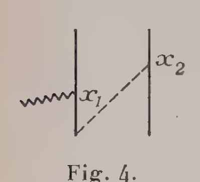


Fig. 4.

La contribution du diagramme $G_{(1)}^4(c)$ qui représente une correction radiative au courant mésique d'échange $G_{(1)}^2(a)$ ne sera pas considérée.

De plus, nous négligerons les effets mésiques qui ne sont pas des effets de courant d'échange purs. Parmi ceux-ci les diagrammes $G_{(1)}^4(d)$ et $(e)$ du chapitre III représentent des corrections radiatives d'échange qui ne doivent pas donner lieu à des effets importants aux énergies considérées. Par contre, aux énergies de l'ordre de 250 à 300 MeV, les expériences suggèrent que la photodésintégration pourrait être liée au phénomène d'excitation de

Fig. 5.

l'état isobarique des nucléons. Ce type de correction radiative est représenté par le diagramme de la figure 5.

Parmi les effets mésiques, que nous ne considérons pas, il faut également classer ceux qui correspondent au moment magnétique anormal du neutron et du proton, et leurs corrections radiatives, représentés par les diagrammes $G_1^2(b)$, $(c)$ et $G_1^4(f)$, $(g)$, $(h)$. On sait que la théorie des champs ne peut pas expliquer ces moments d'une manière satisfaisante et qu'on en est réduit dans la théorie habituelle à en tenir compte phénoménologiquement.

**Fonctions d'interaction pour les courants mésiques d'échange au 2e et au 4e ordre en** $g$. — Considérons l'hamiltonien d'interaction du système méson-nucléon en interaction avec le champ électromagnétique. Nous nous placerons dans le cadre de la théorie mésique pseudoscolaire symétrique à couplage pseudo-scolaire. Dans ce cas, on a :

$$H_{\mu-N} = -ig\bar{\psi}(x)\gamma_5\tau\psi(x)\varphi(x) \tag{3}$$

$$H_{el} = -e\left[\varphi(x)T_3\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x_\mu} + \bar{\psi}(x)\gamma_\mu\frac{1-\tau_3}{2}\psi(x)\right]A_\mu(x)\ ^{(1)} \tag{4}$$

où $\bar{\psi}(x)$ et $\psi(x)$ sont les opérateurs du champ de nucléon déjà définis ; $A_\mu(x)$ est le quadrivecteur du champ électromagnétique ; $\varphi(x)$ est l'opérateur du champ de méson symétrique à trois composantes réelles $\varphi_1$, $\varphi_2$ et $\varphi_3$ représentant les mésons chargés positifs et négatifs, et les mésons neutres respectivement. $\tau$ est l'opérateur de spin isotopique et $-iT_3$ est l'opérateur de rotation infinitésimal autour de l'axe des Z dans l'espace des spins isotopiques. $T_3$ peut être représenté par la matrice,

$$T_3 = \begin{vmatrix} 0 & +1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \tag{5}$$

Nous devons calculer la fonction d'interaction représentée par le diagramme ci-dessous que nous désignerons désormais par A.

$x_1$ — $y$ — $x_2$

Fig. 6.

(1) Nous utiliserons la notation de Feynman : $\gamma_i = \beta\alpha_i$, $\gamma_4 = \beta$, $\gamma_5 = i\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ ; $\frac{\partial}{\partial x_\mu} = -\frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\partial}{\partial y}, -\frac{\partial}{\partial z}$ pour $\mu = 1, 2, 3$ et $\frac{\partial}{\partial t}$ pour $\mu = 4$ ; $\tau\varphi = \tau_1\varphi_1 + \tau_2\varphi_2 + \tau_3\varphi_3$.

Il provient d'un des termes de l'interaction (III, 56, 61)

$$\left.\begin{aligned}&<0 \mid G^1_{(1)} \mid k> \\ &= \frac{(-i)^3}{2!}\varepsilon(1,2) <0, \Phi_0 \mid P[H^{int}_{el}(y) H^{int}_{\mu-N}(x_1) H^{int}_{\mu-N}(x_2)] \mid \Phi_0, k>\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

où seule la partie mésique du courant intervient dans $H^{int}_{el}$.

Si on connaît les expressions de $< P[\varphi_i^{int}(x_1)\varphi_j^{int}(x_2)] >_0$, $< P\left[\frac{\partial \Phi_i^{int}}{\partial x_{1\mu}} \Phi_j^{int}(x_2)\right] >_0$ et $< \varepsilon(12) P[\psi_\alpha(x_1)\bar{\psi}_\beta(x_2)] >_0$ où $>_0$ désigne le vide de la représentation d'interaction on peut facilement évaluer le diagramme A par les méthodes de Dyson [15].

On obtient finalement pour l'amplitude de transition $W_{ba}$ (III, 60) correspondant à la fonction d'interaction G représentée par A ([1]),

$$\left.\begin{aligned}W^{(1)}_{ba} &= ieg^2 \int \bar{\chi}_b(x_1 x_2) \gamma_5^{(1)} [\tau^{(1)} \times \tau^{(2)}]_3 \gamma_5^{(2)} \left\{ \Delta_F(x_1 - y) \frac{\partial \Delta_F(y - x_2)}{\partial y_\mu} \right. \\ &\left. - \frac{\partial \Delta_F(x_1 - y)}{\partial y_\mu} \Delta_F(y - x_2) \right\} <_0 \mid A_\mu(y) \mid k> \chi_a(x_1 x_2) d^4x_1 d^4x_2 d^4y\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

où :

$$\Delta_F(x) = \frac{i}{(2\pi)^4} \int d^4k \frac{e^{ikx}}{k^2 - \mu^2 + i\varepsilon}. \quad (8)$$

L'élément de matrice de $A_\mu(y)$ correspondant à l'annihilation d'un photon d'impulsion $k$ est donné par :

$$<_0 \mid A_\mu(y) \mid k> = \frac{1}{\sqrt{2k_4}} e_\mu \mathrm{e}^{-ik.y}; \qquad k_4 = \mid \vec{k} \mid \quad (9)$$

ou $\vec{e}$ est le vecteur polarisation de l'onde électromagnétique incidente.

Effectuons la séparation des coordonnées du centre de masse et exprimons (7) dans l'espace des moments. A l'aide de (III, 42, 43), (8) et (9) on obtient :

$$\left.\begin{aligned}W^{(1)}_{ba} = -\frac{eg^2}{\sqrt{2k_4}} \delta^4(K^b_\mu - K^a_\mu - k_\mu) \times \int &\frac{\bar{\chi}_b(p') \gamma_5^{(1)} [\tau^{(1)} \times \tau^{(2)}]_3 \cdot 2(p'_\mu - p_\mu) e_\mu}{\left[\left(p' - p + \frac{k}{2}\right)^2 - \mu^2 + i\varepsilon\right]} \\ &\times \frac{\gamma_5^{(2)} \chi_a(p)}{\left[\left(p' - p - \frac{k}{2}\right)^2 - \mu^2 + i\varepsilon\right]} d^4p\, d^4p'\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

où les $\chi(p)$ sont définis par :

$$\chi(x) = (2\pi)^{-2} \int \chi(p) \mathrm{e}^{-ip.x} d^4p. \quad (11)$$

([1]) Les deux particules $a$ et $b$ du chapitre III seront désignées dans la suite par les exposants (1) et (2) pour éviter toute confusion avec les indices des spineurs.

Les parties imaginaires infinitésimales dans le dénominateur de (10) proviennent de la définition même des fonctions $\Delta_F$ et sont nécessaires pour déterminer le contour d'intégration autour des singularités.

Pour exprimer la section efficace de photodésintégration à partir de $W_{ba}$ on définit une matrice de transition $T_{ba}$ par :

$$W_{ba} = (2\pi)^4 \delta^4 (K_\mu^b - K_\mu^\alpha - k_\mu) T_{ba}. \qquad (12)$$

La fonction $\delta$ à 4 dimensions assure la conservation de l'impulsion et de l'énergie totales.

Dans la suite nous nous placerons dans le système du centre de masse. Dans ce cas :

$$\left.\begin{aligned} &\vec{K}^\alpha + \vec{k} = \vec{K}^b = 0 \\ \text{et :}\quad &K_4^b = 2\sqrt{K^2 + m^2} \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

où K est la valeur absolue du moment relatif les deux nucléons dans l'état final $\Phi_b$.

Si l'on tient compte de la densité des états finaux on obtient pour la section efficace différentielle de photodésintégration dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ l'expression suivante :

$$d\sigma = \frac{1}{(2\pi)^2} \sum | T_{ba} |^2 \frac{K\sqrt{K^2 + m^2}}{2} d\Omega \qquad (14)$$

où K est déterminé par la conservation de l'énergie. Le signe $\Sigma$ indique une sommation sur les spins finaux et une moyenne sur les trois directions du spin du deutéron et sur la polarisation du photon.

D'après (10) et (12), on a dans le cas de notre problème :

$$\left.\begin{aligned} &T_{ba}^{(1)} = \\ &\frac{-eg^2}{(2\pi)^4\sqrt{2k_4}} \int \bar{\chi}_b(p') \frac{\gamma_5^{(1)}[\tau(1) \times \tau(2)]_3\, 2(p'_\mu - p_\mu) e_\mu \gamma_5^{(2)}}{\left[\left(p'-p-\frac{k}{2}\right)^2 - \mu^2 + i\varepsilon\right]\left[\left(p'-p-\frac{k}{2}\right)^2 - \mu^2 + i\varepsilon\right]} \chi_\alpha(p) d^4p d^4p' \end{aligned}\right\} (15)$$

De la même façon nous pouvons calculer la fonction d'interaction qui correspond à l'effet de courant mésique d'échange du 4e ordre en $g$ représenté par le diagramme de la figure 7 et celui qui s'en déduit par l'échange des deux particules.

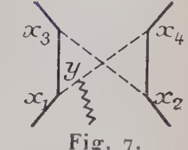


Fig. 7.

En utilisant la même méthode que celle qui nous a servi au calcul du 2e ordre, on trouve finalement pour la matrice de transition du 4e ordre [1] :

[1] Dans la notation de Feynman $\mathbf{k} = k_\mu \gamma_\mu$.

$$
\left.\begin{aligned}
\mathrm{T}_{ba}^{(\mathrm{II})} = \\
\frac{ieg^4}{(2\pi)^8\sqrt{2k_4}} \int \bar{\chi}_b(p') \frac{[2i(\tau_3^{(1)}+\tau_3^{(2)})+(\tau^{(1)}\times\tau^{(2)})_3]}{\left[\left(\frac{\mathbf{K}^b}{2}+\mathbf{p}'+\mathbf{k}'\right)-m+i\varepsilon\right]^{(1)}\left[\left(\frac{\mathbf{K}^\alpha}{2}-\mathbf{p}'+\mathbf{k}'\right)-m+i\varepsilon\right]^{(2)}} \\
\times \frac{2k'_\mu \rho_\mu}{[(p'-p-k')^2-\mu^2+i\varepsilon]\left[\left(k'-\frac{k}{2}\right)^2-\mu^2+i\varepsilon\right]\left[\left(k'+\frac{k}{2}\right)^2-\mu^2+i\varepsilon\right]} \\
\chi_\alpha(p)d^4p\,d^4p'\,d^4k'
\end{aligned}\right\} \quad (16)
$$

**Les fonctions de Bethe-Salpeter à l'approximation adiabatique.** — Le choix convenable des fonctions de Bethe-Salpeter, dont on a besoin pour calculer (15) et (16), constitue en lui-même un problème difficile. En premier lieu toutes les difficultés fondamentales de la théorie des champs sont présentes également dans l'équation de Bethe-Salpeter. Il y a notamment la question de la cohérence des règles de renormalisation sans parler de leur signification physique. D'autre part, bien que le développement du noyau de l'équation de Bethe-Salpeter en diagrammes irréductibles représente un progrès par rapport à un développement en $g^2$ de la fonction d'onde, le problème de la convergence d'un tel développement reste entier. Nous n'aborderons pas ces aspects de la question, qui touchent aux principes mêmes de la théorie des particules élémentaires.

Par contre, nous examinerons les problèmes liés au caractère covariant de l'équation de Bethe-Salpeter. L'apparition de coordonnées de temps relatif, qui n'ont pas d'équivalent dans les fonctions d'ondes habituelles, donne lieu à de nouvelles difficultés. Même dans le cas où l'on se limite à l'approximation « échelle », la solution exacte de l'équation de Bethe-Salpeter pour un état lié n'a été obtenue que dans des cas particuliers, notamment celui de deux particules sans spin liées par un champ de mésons scalaires de masse nulle [23] [12]. Le traitement de l'équation intégrale (III, 50) est rendu difficile par la présence dans le noyau de fonctions très singulières qui nécessitent l'intégration le long de contours prescrits par des regles particulières. La méthode de Wick [53] consiste à transformer l'équation intégrale en effectuant une rotation dans le plan complexe de manière à amener sur l'axe imaginaire les variables correspondant à l'énergie. L'équation de Bethe-Salpeter et les conditions aux limites prennent alors une forme plus maniable, dont on peut espérer trouver les solutions, même dans le cas général.

On peut montrer que la possibilité d'une continuation analytique des fonctions de Bethe-Salpeter est directement liée à l'existence d'une variable de temps relatif pour les deux particules [53]. Néanmoins, l'interprétation physique de la fonction de Bethe-Salpeter comme fonc-

tion d'onde ne semble justifiée que pour les temps relatifs nuls. Nous l'appellerons, alors « la fonction à temps égaux ». Dans les autres cas, la fonction $\chi(x)$ de Bethe-Salpeter apparaît plutôt comme un propagateur possédant la propriété habituelle de sélectionner les fréquences positives pour les temps relatifs positifs et les fréquences négatives pour les temps relatifs négatifs.

Notre ignorance d'une fonction d'onde covariante, solution exacte de l'équation de Bethe-Salpeter, même à l'approximation échelle, nous conduit à rechercher une autre méthode. La « fonction à temps égaux » que nous identifierons, par la suite, avec une fonction d'onde phénoménologique a une signification physique immédiate. Il y a donc intérêt à relier la fonction d'onde de Bethe-Salpeter à la « fonction à temps égaux ». La méthode consiste à prendre en première approximation dans l'équation de Bethe-Salpeter, un noyau indépendant du temps. C'est ce qu'on appelle l'approximation adiabatique [43] [44] [29]. Physiquement, l'approximation adiabatique correspond à négliger le mouvement des deux nucléons pendant le temps où les mésons sont en vol.

De cette façon, on peut obtenir, par approximations successives, une équation intégrale pour la fonction à temps égaux à partir de l'équation intégrale de Bethe-Salpeter [29] [28]. Cette méthode a, en outre, l'avantage de permettre l'inclusion dans la théorie du formalisme de la renormalisation.

Si la théorie des champs était satisfaisante, il suffirait de résoudre l'équation intégrale réduite à temps égaux. La fonction d'onde obtenue devrait rendre compte des propriétés du deutéron dans le cas d'un état lié et des sections efficaces de diffusion nucléon-nucléon dans le cas des états du continu. En fait, comme nous allons le voir, la situation est loin d'être aussi favorable. C'est la raison pour laquelle il semble plus sage au stade actuel d'utiliser pour les fonctions de Bethe-Salpeter réduites à temps égaux, des fonctions d'ondes phénoménologiques.

On sait que la solution dans le cas statique de l'équation intégrale de Bethe-Salpeter réduite à temps égaux a permis de faire certains progrès dans la compréhension du caractère des forces nucléaires [28] [30]. Néanmoins, la situation est loin d'être satisfaisante et de nombreuses questions restent sans réponse [31]. On ne connaît pas, notamment, les corrections non statiques au potentiel statique du 2<sup>e</sup> et du 4<sup>e</sup> ordre en $g$. L'approximation statique, qui consiste à négliger les moments relatifs devant la masse des nucléons, ne peut donner que le comportement asymptotique du potentiel nucléaire. Or, pour les processus de haute énergie et pour les propriétés du système de deux nucléons qui dépendent du comportement de la fonction d'onde aux petites distances, la description statique est certainement insuffisante.

De plus, la théorie statique est, elle-même, incomplète. En effet, toutes les corrections radiatives du 4<sup>e</sup> ordre n'ont pas été calculées. D'autre part, une évaluation approximative des contributions statiques

d'ordre supérieur conduisent à penser qu'elles sont comparables à celles du 2[e] et du 4[e] ordre. Par conséquent, au stade actuel, on ne connaît pas entièrement le potentiel, même statique, prédit par la théorie mésique pseudo-scalaire à couplage pseudo-scalaire.

Dans ces conditions, nous supposerons que les fonctions d'onde à temps égaux, pour le deutéron, d'une part, et pour les fonctions de diffusion du continu, d'autre part, sont données par un potentiel phénoménologique apparenté au potentiel de la théorie mésique. En ce qui concerne la dépendance des fonctions d'onde par rapport au temps relatif, nous prendrons celle qui correspond à l'approximation adiabatique des fonctions de Bethe-Salpeter.

Examinons maintenant en quoi consiste l'approximation adiabatique. Si l'on ne s'intéresse pas aux effets d'énergie propre et aux corrections radiatives, ce qui est le cas pour notre problème on peut remplacer dans (50) les $S'_F$ par les fonctions $S_F$ de Feynman qui décrivent la propagation d'un nucléon libre. De plus nous nous limiterons à l'approximation « échelle » de l'équation de Bethe-Salpeter. Dans ce cas à l'aide de III (42) et (11) on obtient pour l'équation de Bethe-Salpeter dans l'espace des moments :

$$F(p)\chi_\alpha(p) = \int G'(p-p')\chi_\alpha(p')d^4p' \tag{17}$$

où :

$$F(p) = \left[\tfrac{1}{2}K_4^\alpha - H^{(1)}\left(\tfrac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right) + p_4\right]\left[\tfrac{1}{2}K_4^\alpha - H^{(2)}\left(\tfrac{1}{2}\vec{K}^\alpha - \vec{p}\right) - p_4\right] \tag{18}$$

$$H^{(r)}(p) = (\vec{\alpha}^{(r)}.\vec{p} + \beta m) \qquad G'(p-p') = \gamma_4^{(1)}\gamma_4^{(2)}G(p-p'). \tag{19}$$

Nous devons nous souvenir que la masse $m$ qui figure dans (19) contient une partie imaginaire infinitésimale négative. Cela tient à la définition même des $S_F$ qui apparaissent dans III (50).

Il est nécessaire à ce stade de mettre en évidence le caractère spinoriel des fonctions $\chi(p)$ :

$$\chi_\alpha(p) = \sum_{ij}\chi_{\alpha ij}(p)u_i^{(1)}\left(\tfrac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right)u_j^{(2)}\left(\tfrac{1}{2}K^\alpha - \vec{p}\right). \tag{20}$$

Les $u_i^{(r)}(\vec{p})$ obéissent à l'équation de Dirac pour une particule libre d'énergie $E_i$. Les indices $i$ et $j$ prennent les valeurs 1 et 2 correspondant à une énergie positive et négative respectivement. Si on définit les opérateurs de projection $\Lambda_+^{(r)}(\vec{p})$ et $\Lambda_-^{(r)}(\vec{p})$ sur les sous-espaces des énergies positives et négatives respectivement on aura d'après (20) :

$$\left.\begin{aligned} &\Lambda_+^{(1)}\left(\tfrac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right)\Lambda_+^{(2)}\left(\tfrac{1}{2}\vec{K}^\alpha - \vec{p}\right)\chi_\alpha(p) = \chi_{\alpha++}(p) \\ &\Lambda_-^{(1)}\left(\tfrac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right)\Lambda_+^{(2)}\left(\tfrac{1}{2}\vec{K}^\alpha - \vec{p}\right)\chi_\alpha(p) = \chi_{\alpha+-}(p), \text{ etc.} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

où l'indice $i = 1$ est indiqué par + et l'indice $i = 2$ par —.

Nous ferons maintenant l'hypothèse que la fonction d'interaction $G'(p-p')$ de (17) ne dépend pas de $p_4 - p'_4$,

$$G'(p-p') = G'(\vec{p}-\vec{p}'). \tag{22}$$

Dans l'espace des coordonnées la transformée de Fourier de $G'(p-p')$ correspond alors à un potentiel instantané. D'autre part, on définit la fonction d'onde $\chi(\vec{p})$ dans l'espace à trois dimensions par :

$$\chi(\vec{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\vec{p}_1 p_4)dp_4. \tag{23}$$

Il est clair que la transformée de Fourier de $\chi(\vec{p})$ correspond à la fonction d'onde à temps égaux dans l'espace des coordonnées. Etant donné l'hypothèse (22) on peut intégrer sur $dp'_4$ dans le membre de droite de (17) et obtenir à l'aide de (23) :

$$F(p)\chi_\alpha(p) = \Gamma(\vec{p}) \tag{24}$$

où :

$$\Gamma(\vec{p}) = \int G'(\vec{p}-\vec{p}')\chi_\alpha(\vec{p}')d\vec{p}'. \tag{25}$$

En multipliant à gauche les deux membres de l'équation (24) par le produit de deux opérateurs de projection on obtient pour les $\chi_{ij}$ définis par (20) et (21) un système de 4 équations du type :

$$F_{++}(p)\chi_{++}(p) = \Lambda_+^{(1)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right)\Lambda_+^{(2)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha - \vec{p}\right)\Gamma(\vec{p}), \text{ etc.} \tag{26}$$

où :

$$\left.\begin{aligned} F_{++}(p) = \left[\frac{1}{2}K_4^\alpha - E\left(\frac{1}{2}\vec{K}_+^\alpha p\right) + p_4 + i\varepsilon\right] & \\ \left[\frac{1}{2}K_4^\alpha - E\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha - p\right) - p_4 + i\varepsilon\right] & \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Le membre de droite des équations (26) ne dépend pas de $p_4$ : en divisant par les fonctions $F_{++}(p)$, etc., et en intégrant sur $p_4$ on trouve à l'aide de (23) :

$$\left.\begin{aligned} \left[K_4^\alpha - E\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right) - E\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha - \vec{p}\right)\right]\chi_{\alpha++}(\vec{p}) & \\ = (-2\pi i)\Lambda_+^{(1)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right)\Lambda_+^{(2)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha - \vec{p}\right) \times \Gamma(\vec{p}), \text{ etc.} & \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Le système d'équations (28) peut également s'écrire sous la forme unique :

$$\left.\begin{aligned} \left[K_4^\alpha - H^{(1)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right) - H^{(2)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha - \vec{p}\right)\right]\chi_\alpha(\vec{p}) & \\ = (-2\pi i)\left\{\Lambda_+^{(1)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}^\alpha + \vec{p}\right)\Lambda_+^{(2)}\left(\frac{1}{2}\vec{K}_\alpha - \vec{p}\right)\right. & \\ \left. - \Lambda_-^{(1)}\left(\frac{1}{2}K^\alpha + p\right)\Lambda_-^{(2)}\left(\frac{1}{2}K^\alpha - p\right)\right\}\Gamma(\vec{p}) & \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Notons que l'équation (29) diffère de l'équation de Breit habituelle par la présence des opérateurs de projection à l'intérieur du crochet dans le membre de droite. On voit notamment que l'équation de Bethe-Salpeter réduite à temps égaux conduit à des composantes $\chi_{+-}(\vec{p})$ et $\chi_{-+}(\vec{p})$ nulles pour la fonction d'onde de l'espace à trois dimensions.

Dans le problème de la photodésintégration nous ne considérerons que la composante $\chi_{\alpha++}(p)$ de la fonction de Bethe-Salpeter et, ainsi que nous l'avons expliqué, nous identifierons $\chi_{\alpha++}(\vec{p})$ avec la fonction d'onde phénoménologique du deutéron. Aux énergies considérées, les autres composantes de $\chi(p)$ peuvent être négligées.

Finalement à l'aide de (26) (27) et (28) on obtient pour la fonction d'onde de Bethe-Salpeter à l'approximation adiabatique :

$$\chi_{\alpha++}(p) = \frac{(-2\pi i)^{-1}[K_\alpha - E(\vec{p} - \vec{k}/2) - E(\vec{p} + \vec{k}/2)]\chi_{\alpha++}(\vec{p})}{\left[\frac{1}{2}K_\alpha - E(\vec{p} - \vec{k}/2) + p_4 + i\varepsilon\right]\left[\frac{1}{2}K_\alpha - E(\vec{p} + \vec{k}/2) - p_4 + i\varepsilon\right]} \quad (30)$$

Le $\chi_{\alpha++}(p)$ de (30) est exprimé dans le système du centre de masse défini par (13). $K_4^\alpha$, l'énergie totale du deutéron dans le centre de masse, est désignée maintenant simplement par $K_\alpha$.

L'approximation adiabatique pour la fonction de Bethe-Salpeter du continu $\bar{\chi}_b$ est obtenue par la même méthode. On trouve :

$$\bar{\chi}_{b++}(p') = (-2\pi i)^{-1}\chi^{\star}_{b++}(\vec{p}') \frac{K_b - 2E(p')}{\left[\frac{1}{2}K_b - E(p') + p'_4 + i\varepsilon\right]\left[\frac{1}{2}K_b - E(p') - p'_4 + i\varepsilon\right]} \quad (31)$$

La méthode utilisée pour obtenir (30) et (31) fait apparaître clairement la signification physique de l'approximation adiabatique. Cette approximation correspond à négliger le mouvement des nucléons pendant le temps où les mésons virtuels échangés entre les deux nucléons sont en vol.

## CHAPITRE V

**Calcul de la section efficace de photodésintégration due aux courants mésiques d'échange du 2e ordre.** — Au chapitre précédent, nous avons déterminé la manière dont les fonctions d'ondes de Bethe-Salpeter dépendent de l'énergie relative dans l'approximation adiabatique. L'intégration sur les variables $p_4$ et $p'_4$ de l'élément de matrice $T_{ba}$

(IV, 15) peut maintenant être effectuée. D'après (IV, 15) (IV, 30 et 31) on a à calculer :

$$\left.\begin{aligned}
F(\vec{p}, \vec{p}', \vec{k}) &= (2\pi i)^{-2}[K_b - 2E(p')][K_\alpha - E(p-k/2) - E(p+k/2)] \\
&\times \int \frac{dp_4 dp'_4}{\left[\frac{1}{2}K_b - E(p') + p'_4 + i\varepsilon\right]\left[\frac{1}{2}K_b - E(p') - p'_4 + i\varepsilon\right][(p'-p+k/2)^2 - \mu^2]} \\
&\times \frac{1}{\left[\left(p'-p-\frac{k}{2}\right)^2 - \mu^2\right]\left[\frac{1}{2}K_\alpha - E\left(p-\frac{k}{2}\right) + p_4 + i\varepsilon\right]\left[\frac{1}{2}K_\alpha - E\left(p+\frac{k}{2}\right) - p_4 + i\varepsilon\right]}
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Effectuons d'abord, par exemple, l'intégration sur $p'_4$. Après avoir séparé le dénominateur en pôles simples, 3 au-dessous de l'axe réel et 3 au-dessus, on calcule l'intégrale par la méthode classique des résidus.

Les résidus une fois calculés, on s'aperçoit qu'une difficulté surgit si l'on veut poursuivre de la même façon l'intégration sur $p_4$. En effet d'après la convention selon laquelle les masses $m$ et $\mu$ comprennent une partie imaginaire négative certains termes auront maintenant un pôle défini d'une manière ambiguë. Ce sera le cas notamment quand figurera au dénominateur $E(p') - \mu^2$. En fait cette ambiguïté n'est qu'apparente. La cohérence des règles de Feynman pour les propagateurs assure que la *somme* des résidus ne contient plus de pôles ambigus. Après un calcul long mais élémentaire on trouve finalement :

$$\left.\begin{aligned}
F(\vec{p}, \vec{p}', \vec{k}) = \frac{-1}{(k_4+\omega_1+\omega_2)(k_4-\omega_1-\omega_2)} \Bigg\{ & \frac{-1}{\left(\frac{k_4}{2} - A'' - B + \omega_1\right)\left(\frac{k_4}{2} + A'' + B - \omega_2\right)} \\
& + \frac{-1}{\left(\frac{k_4}{2} + A' + B - \omega_1\right)\left(\frac{k_4}{2} - A' - B + \omega_2\right)} + \frac{-1}{(2\omega_2)\left(\frac{k_4}{2} + A'' + B - \omega_2\right)} \\
& + \frac{1}{(2\omega_2)\left(\frac{k_4}{2} - A' - B + \omega_2\right)} + \frac{-1}{(2\omega_1)\left(\frac{k_4}{2} + A' + B - \omega_1\right)}. \\
& + \frac{1}{(2\omega_1)\left(\frac{k_4}{2} - A'' - B + \omega_1\right)} \Bigg\}
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

avec :

$$\left.\begin{aligned}
B &= \tfrac{1}{2}K_b - E(p^1) & \omega_1 &= (\,|\,p' - p + k/2\,|^2 + \mu^2)^{1/2} \\
A' &= \tfrac{1}{2}K_\alpha - E\left(p - \frac{k}{2}\right) & \omega_2 &= (\,|\,p' - p - k/2\,|^2 + \mu^2)^{1/2} \\
A'' &= \tfrac{1}{2}K_\alpha - E\left(p + \frac{k}{2}\right)
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

A l'aide de (1) la matrice de transition $T_{ba}$ définie par la relation (IV, 15) s'écrit maintenant :

$$\left.\begin{aligned} T_{ba} = -\frac{2eg^2}{\sqrt{2k_4}(2\pi)^4}\int \chi_{b++}^{*}(p')\overline{u}_{+}^{(1)}(\vec{p'})\overline{u}_{+}^{(2)}(-p')\gamma_5^{(1)}[\tau^{(1)}\times\tau^{(2)}]_3 \\ .(p'_\mu - p_\mu)e_\mu F(\vec{p}, \vec{p'}, \vec{k})\gamma_5^{(2)}u_{+}^{(1)}\left(\vec{p}-\frac{\vec{k}}{2}\right)u_{+}^{(2)}\left(-\vec{p}-\frac{\vec{k}}{2}\right)\chi_{\alpha++}(\vec{p})d\vec{p}d\vec{p'} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

où $F(\vec{p}, \vec{p'}, \vec{k})$ est donné par (2).

Dans la suite du calcul nous négligerons les quantités de l'ordre de $\left(\frac{p'}{m}\right)^2$, $\left(\frac{p}{m}\right)^2$ et $\left(\frac{k/2}{m}\right)^2$ ce qui est légitime pour les énergies considérées. Avec cette approximation $F(\vec{p}, \vec{p'}, \vec{k})$ devient une fonction seulement de $|\vec{p'} - \vec{p}|$, $|\vec{k}|$ et de l'angle entre $\vec{p'} - \vec{p}$ et $\vec{k}$. Même dans ce cas l'intégration angulaire conduit à des expressions très longues qui compliquent énormément le calcul numérique. Sans l'aide de machine électronique il n'a été possible de calculer la section efficace que pour une seule énergie du photon incident. Pour les autres énergies nous avons utilisé un $F(\vec{p}, \vec{p'}, \vec{k})$ qui correspond à l'approximation libre au lieu de l'approximation adiabatique.

L'approximation libre consiste à prendre pour $\chi_{\alpha++}(p)$ et $\overline{\chi}_{b++}(p')$ une dépendance en $p_4$ et $p'_4$ identique à celle de deux nucléons libres. Au lieu de (30) et (31) on a :

$$\chi_{++}(p) = \chi_{++}(\vec{p})\delta(p_4). \quad (5)$$

Dans ce cas on obtient pour $F(\vec{p}, \vec{p'}, \vec{k})$,

$$F(\vec{p}, \vec{p'}, \vec{k}) = \frac{1}{\left[\left(\frac{k}{2}\right)^2 - \omega_1^2\right]\left[\left(\frac{k}{2}\right)^2 - \omega_2^2\right]}. \quad (6)$$

Les éléments de matrice de (4) se calculent aisément. Le deutéron est dans l'état singulet de spin isotopique. Il en résulte que la fonction du continu $\overline{\chi}_{b++}(\vec{p'})$ est dans un état triplet de spin isotopique. Nous nous limiterons aux transitions vers les états $^1S$ et $^3P$ du continu. De plus afin de simplifier le calcul numérique nous prendrons une onde plane comme fonction de diffusion. Cette approximation n'est peut-être pas aussi mauvaise qu'elle pourrait paraître à première vue étant donné que la diffusion neutron-proton aux environs de 100 MeV indique précisément une faible interaction dans les états $^3P$, du moins pour la force centrale.

Pour la fonction d'onde phénoménologique du deutéron on prendra la fonction de Hulthen normée :

$$\chi_{\alpha++}(\vec{x}) = N\frac{e^{-\alpha r} - e^{-\beta r}}{r}Y_0^0(\theta\Phi)\chi_1^m \quad (7)$$

où $\chi_1^m$ est la fonction de spin de l'état triplet. La constante de normalisation N est donnée par :

$$N = \left[\frac{2\alpha\beta(\alpha+\beta)}{(\beta-\alpha)^2}\right]^{1/2}. \qquad (8)$$

$\alpha$ et $\beta$ sont déterminés par l'énergie de liaison du deutéron et la portée effective dans l'état triplet.

D'après (IV, 11), (IV, 23) et (7) la fonction d'onde du deutéron dans l'espace des moments s'écrit :

$$\chi_{\alpha++}(\vec{p}) = 2N\left[\frac{1}{\alpha^2+p^2} - \frac{1}{\beta^2+p^2}\right]\chi_1^m. \qquad (9)$$

Pour évaluer (4) nous prendrons comme nouvelles variables $\vec{p}'$ et $\vec{q} = \vec{p}' - \vec{p}$. Développons $\chi_{\alpha++}(p)$ en polynômes de Legendre.

$$\chi_{\alpha++}(|\vec{p}' - \vec{q}|) = \sum_l d_l(p', q)P_l(\widehat{p'q})\chi_1^m \qquad (10)$$

où $(\widehat{p'q})$ = cosinus de l'angle entre $\vec{p}'$ et $\vec{q}$.

En utilisant la formule (¹) :

$$Q_n(z) = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} P_n(x)\frac{dx}{z-x} \qquad (11)$$

où les $Q_n$ sont les fonctions de Legendre de 2ᵉ espèce, on trouve à l'aide de (8) (9) et (10),

$$d_l = \frac{(2l+1)}{\sqrt{2\pi}}\left[\frac{\alpha\beta(\alpha+\beta)}{(\beta-\alpha)^2}\right]^{1/2}\frac{1}{p'q}\left\{Q_l\left(\frac{\alpha^2+p'^2+q^2}{2p'q}\right) - Q_l\left(\frac{\beta^2+p'^2+q^2}{2p'q}\right)\right\} \qquad (12)$$

De la même façon on écrit :

$$F(\vec{q}, \vec{k}) = \sum_{l''} f_{l''}(q, k)P_{l''}(\widehat{qk}) \qquad (13)$$

avec :

$$f_{l''}(q, k) = \frac{2l''+1}{2}\int_{-1}^{+1} F(q, k, x)P_{l''}(x)dx \qquad (14)$$

où $x = (\widehat{qk})$. Si l'on utilise l'approximation adiabatique $F(\vec{q}, \vec{k})$ est donné par (2). L'intégrale dans (14) doit alors être effectuée en exprimant $P_{l''}(x)$ sous la forme d'un polynôme en $x$ et en intégrant chaque terme séparément. On aboutit pour les $f_{l''}$ à des expressions compliquées qui sont données dans l'Appendice. On verra également dans l'appendice que les $f_{l''}$ prennent une forme beaucoup plus simple dans le cas de l'approximation libre où $F(\vec{q}, \vec{k})$ est donné par (6).

Finalement après intégration angulaire dans (4) et sommation sur

(¹) Voir, par exemple, WHITTAKER et WATSON. *A Course of Modern Analysis*, 320.

les spins et sur la polarisation du photon on trouve pour la section efficace différentielle (IV, 14).

$$d\sigma = d\sigma_s + d\sigma_t \tag{15}$$

où :

$$\left.\begin{aligned} d\sigma_s = \frac{k\sqrt{K^2+m^2}}{27K(2\pi)^2}\cdot\left(\frac{e^2}{4\pi\hbar c}\right)\left(\frac{g^2}{4\pi}\right)^2\frac{1}{m^4}\frac{\alpha\beta(\alpha+\beta)}{(\beta-\alpha)^2} \\ \times\left|\int Q_0^{(\alpha\beta)}(q,K)\left[f_0(q,k)-\frac{1}{5}f_2(q,k)\right]q^3dq\right|^2 d\Omega \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

et :

$$\left.\begin{aligned} d\sigma_t = &\frac{8\sqrt{K^2+m^2}}{9\pi Kk}\cdot\left(\frac{e^2}{4\pi\hbar c}\right)\left(\frac{g^2}{4\pi}\right)^2\frac{1}{m^4}\frac{\alpha\beta(\alpha+\beta)}{(\beta-\alpha)^2} \\ &\times\Big\{\frac{3}{\pi}\left|\int Q_1^{(\alpha\beta)}(q,K)q^4\left[\frac{2}{5}f_0(q,k)+\frac{2}{35}f_2(q,k)-\frac{8}{105}f_4(q,k)\right]dq\right|^2 \\ &+\sin^2\theta\Big[\frac{3}{2\pi}\Big|\int Q_1^{(\alpha\beta)}(q,K)q^4\left[\frac{1}{5}f_0(q,k)+\frac{1}{35}f_2(q,k)-\frac{4}{105}f_4(q,k)\right]dq \\ &-k^2\int Q_1^{(\alpha\beta)}(q,K)q^2\left[\frac{1}{4}f_0(q,k)-\frac{1}{20}f_2(q,k)\right]dq\Big|^2 \\ &-\frac{3}{\pi}\left|\int Q_1^{(\alpha\beta)}(q,K)q^4\left[\frac{2}{5}f_0(q,k)+\frac{2}{35}f_2(q,k)-\frac{8}{105}f_4(q,k)\right]dq\right|^2 \\ &+\frac{3}{4\pi}\left|\int Q_1^{(\alpha\beta)}(q,K)q^4\left[-\frac{4}{5}f_0(q,k)+\frac{8}{35}f_2(q,k)-\frac{4}{105}f_4(q,k)\right]dq\right|^2 \\ &+\frac{3}{4\pi}\Big|\int Q_1^{(\alpha\beta)}(q,K)q^4\left[\frac{3}{5}f_0(q,k)-\frac{9}{35}f_2(q,k)+\frac{8}{105}f_4(q,k)\right]dq \\ &+k^2\int Q_1^{(\alpha\beta)}(q,K)q^2\left[\frac{1}{4}f_0(q,k)-\frac{1}{20}f_2(q,k)\right]dq\Big|^2\Big\} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Dans (16) et (17) les $Q_l^{(\alpha\beta)}(q, K)$ sont définis par :

$$Q_l^{(\alpha\beta)} = Q_l\left(\frac{\alpha^2+K^2+q^2}{2Kq}\right) - Q_l\left(\frac{\beta^2+K^2+q^2}{2Kq}\right) \tag{18}$$

et les $f_l(q, k)$ sont donnés dans l'Appendice.

La section efficace différentielle $d\sigma_s$ correspond à la transition à l'état $^1S$ et $d\sigma_t$ à la transition aux états $^3P$ du système neutron-proton.

Avant d'interpréter les résultats obtenus pour les effets du courant mésique d'échange au 2e ordre nous effectuerons le calcul relatif au 4e ordre en $g$.

**Calcul de la section efficace de photodésintégration due aux courants mésiques d'échange du 4e ordre.** — La matrice de transition $T_{ba}$ (IV, 16) du 4e ordre, que nous allons maintenant calculer, contient une intégration sur une variable mésique intermédiaire. Pour effectuer cette intégration, on utilisera la méthode des paramètres auxiliaires de Feynman [17].

Nous avons à calculer l'expression suivante que nous désignerons dans la suite par $M_\sigma$ :

$$M_\sigma = \int \gamma_5^{(1)}\gamma_5^{(2)} \frac{k'_\sigma d^4k'}{[(\mathbf{p}^1+\mathbf{k}')-m]^{(1)}[(\mathbf{p}^2+\mathbf{k}')-m]^{(2)}[(p^3-k')^2-\mu^2]\left[\left(k'+\frac{k}{2}\right)^2-\mu^2\right]\left[\left(k'-\frac{k}{2}\right)^2-\mu^2\right]}\gamma_5^{(1)}\gamma_5^{(2)} \qquad (19)$$

Pour abréger l'écriture, on a posé :

$$\left.\begin{aligned} p^1_\mu &\equiv \frac{K^b_\mu}{2} + p_\mu \\ p^2_\mu &\equiv \frac{K^\alpha_\mu}{2} - p'_\mu \\ p^3_\mu &\equiv p'_\mu - p_\mu \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Multiplions le numérateur et le dénominateur de (19) par l'opérateur $[\mathbf{p}^1 + \mathbf{k}' + m]^{(1)}[\mathbf{p}^2 + \mathbf{k}' + m]^{(2)}$. De cette façon, le dénominateur ne contient plus de $\gamma$. En tenant compte de la définition des opérateurs $\mathbf{p}$ et des relations de commutation des $\gamma$ on peut écrire (19) sous la forme :

$$\left.\begin{aligned} M_\sigma = \int & \frac{d^4k'.k'_\sigma[(\gamma^{(1)}.p^1)(\gamma^{(2)}.p^2) - m(\gamma^{(1)}.p^1 + \gamma^{(2)}.p^2) + m^2 - \ldots]}{[k'^2 + 2p^1.k' - \Delta_1][k'^2 + 2p^2.k' - \Delta_2] \times \ldots} \\ & \cdot \frac{-m(\gamma^{(1)}.k' + \gamma^{(2)}.k') + (\gamma^{(1)}.k')(\gamma^{(2)}.p^2) +}{\times[k'^2 - 2p^3.k' - \Delta_3]\left[k'^2 - 2\frac{k}{2}.k' - \Delta_4\right] \times - \ldots} \\ & \cdot \frac{+(\gamma^{(2)}.k')(\gamma^{(1)}.p^1) + (\gamma^{(1)}.k')(\gamma^{(2)}.k')}{\times\left[k'^2 + 2\frac{k}{2}.k' - \Delta_4\right]} \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

où :

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 &= m^2 - (p^1)^2 \qquad & \Delta_3 &= \mu^2 - (p^3)^2 \\ \Delta_2 &= m^2 - (p^2)^2 \qquad & \Delta_4 &= \mu^2 - \frac{1}{4}k.k = \mu^2 \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

Par rapport à la dépendance en $k'$, $M_\sigma$ contient trois types d'intégrales qui diffèrent par la puissance à laquelle $k'$ apparaît au numérateur. Ce sont :

$$\left.\begin{aligned} J(\sigma;\sigma\mu;\sigma\mu\nu) = \int & \frac{d^4k'(k'_\sigma;\ k'_\sigma k'_\mu;\ k'_\sigma k'_\mu k'_\nu)}{[k'^2 + 2p^1.k' - \Delta_1][k'^2 + 2p^2.k' - \Delta_2]} \\ \times & \frac{1}{[k'^2 - 2p^3.k' - \Delta_3]\left[k'^2 - 2\frac{k}{2}.k' - \Delta_4\right]\left[k'^2 + 2\frac{k}{2}.k' - \Delta_4\right]} \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Pour calculer les intégrales (23), on utilise la formule :

$$\frac{1}{abcde} = 4!\int_0^1\int_0^1\int_0^1\int_0^1 \frac{z^3w^2v\,dz\,dw\,dv\,du}{[(a-b)uvwz + (b-c)vwz + (c-d)wz + (d-e)z + e]^5} \qquad (24)$$

A l'aide de (24) l'expression (23) pour les J peut s'écrire :

$$J_{(\sigma;\sigma\mu;\sigma\mu\nu)} = \int \frac{d^4k'(k'_\sigma; k'_\sigma k'_\mu : k'_\sigma k'_\mu k'_\nu) 4!\, z^3 w^2 v dz dw dv du}{(k'^2 - 2p^x.k' - \Delta_x)^5} \tag{25}$$

En combinant les facteurs dans le dénominateur de (23) d'une manière appropriée, on obtient avec les définitions (20) :

$$p^x = \left(\frac{K^\alpha}{2} + p\right)uvwz - \left(\frac{K^b}{2} + p'\right)vwz - \left(\frac{K^\alpha}{2} - p\right)wz - \left(\frac{K^h}{2} - p'\right)z + \frac{k}{2}. \tag{26}$$

$$\Delta_x = (\Delta_4 - \Delta_1)uvwz + (\Delta_1 - \Delta_3)vwz + (\Delta_3 - \Delta_2)wz + (\Delta_2 - \Delta_4)z + \Delta_4. \tag{27}$$

Nous devons nous rappeler que les masses $m$ et $\mu$ dans le dénominateur de (19) contiennent des parties imaginaires infinitésimales négatives. Ceci implique que $\Delta_x$ est également défini avec une partie imaginaire négative.

L'intégration des expressions (25) peut se faire facilement en partant de l'intégrale plus simple (17) :

$$\int \frac{k^x_\sigma d^4k'}{(k'^2 - 2p^x.k' - \Delta_x)^3} = -i\frac{\pi^2}{2}\frac{p^x_\sigma}{p^{x2} + \Delta_x}. \tag{28}$$

En prenant la dérivée des deux membres de (28) par rapport à $p^x_\mu$ et et $\Delta_x$ un nombre approprié de fois, on trouve :

$$\left.\begin{aligned} \int \frac{[k'_\sigma;\, k'_\sigma k'_\mu;\, k'_\sigma k'_\mu k'_\nu] d^4k'}{(k'^2 - 2p^x.k' - \Delta_x)^5} &= -\frac{i\pi^2}{12}\left[\frac{p^x_\sigma;\, p^x_\sigma p^x_\mu - \frac{1}{4}\delta_{\sigma\mu}(p^{x2}+\Delta_x);}{(p^{x2}+\Delta_x)^3}\right. \\ &\times \left.\frac{p^x_\sigma p^x_\mu p^x_\nu - \frac{1}{4}(\delta_{\sigma\mu}p^x_\nu + \delta_{\sigma\nu}p^x_\mu + \delta_{\mu\nu}p^x_\sigma)(p^{x2}+\Delta_x)}{\delta}\right] \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

La matrice de transition $T_{ba}$ (IV, 16) s'écrit maintenant sous la forme :

$$T_{ba} = \frac{ieg^4}{(2\pi)^8\sqrt{2k_4}} \int \bar{\chi}_b(p') 2M_\sigma e_\sigma [2i(\tau_3^{(1)} + \tau_3^{(2)}) + (\tau^{(1)}\times\tau^{(2)})]_3 \times \chi_a(p) d^4p d^4p'. \tag{30}$$

En utilisant les expressions (21), (23), (25) et (29) $M_\sigma e_\sigma$ est donné par :

$$\left.\begin{aligned} M_\sigma e_\sigma = \int_0^1 &(-2i\pi^2) z^3 w^2 v dz dw dv du \Big\{ (\gamma^{(1)}.p^1)(\gamma^{(2)}.p^2)\frac{p^x_\sigma e_\sigma}{[p^{x2}+\Delta_x]^3} \\ &- m(\gamma^{(1)}.p^1 + \gamma^{(2)}.p^2)\frac{p^x_\sigma e_\sigma}{[p^{x2}+\Delta_x]^3} + m^2\frac{p^x_\sigma e_\sigma}{[p^{x2}+\Delta_x]^3} \\ &- m(\gamma^{(1)}.p^x + \gamma^{(2)}.p^x)\frac{p^x_\sigma e_\sigma}{[p^{x2}+\Delta_x]^3} + \frac{m}{4}(\gamma^{(1)}.e + \gamma^{(2)}.e)\frac{1}{[p^{x2}+\Delta_x]^2} \\ &+ [(\gamma^{(1)}.p^x)(\gamma^{(2)}.p^2) + (\gamma^{(2)}.p^x)(\gamma^{(1)}.p^1)]\frac{p^x_\sigma e_\sigma}{[p^{x2}+\Delta_x]^3} - \frac{1}{4}[(\gamma^{(1)}.e)(\gamma^{(2)}.p^2) \\ &+ (\gamma^{(2)}.e)(\gamma^{(1)}.p^1)]\frac{1}{[p^{x2}+\Delta_x]^3} + (\gamma^{(1)}.p^x)(\gamma^{(2)}.p^x)\frac{p^x_\sigma e_\sigma}{[p^{x2}+\Delta_x]^3} \\ &- \frac{1}{4}[(\gamma^{(1)}.e)(\gamma^{(2)}.p^x) + (\gamma^{(1)}.p^x)(\gamma^{(2)}.e) + (\gamma^{(1)}.\gamma^{(2)})(p^x.e)]\frac{1}{[p^{x2}+\Delta_x]^2}\Big\} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Pour évaluer (30) on utilisera « l'approximation libre » (5) en ce qui concerne la dépendance en $p_4$ et $p_4$.

La fonction d'onde du continu sera décrite, comme dans le calcul du 2ᵉ ordre, par une onde plane. De plus, on considérera que les quantités $p$, K et $k/2$ sont petites devant la masse $m$ des nucléons. De cette façon, l'élément de matrice M (31) pourra être représenté par un développement en puissance de $k/2m$, dont on négligera les termes d'ordre supérieur. Une telle approximation n'est justifiée que pour des photons incidents de basse énergie ou d'énergie intermédiaire.

Nous allons évaluer maintenant les éléments de matrice qui apparaissent dans (30). Remarquons, tout d'abord, que $\tau_3^{(1)} + \tau_3^{(2)}$ a des éléments de matrice nuls pour le système neutron-proton, dont la charge totale est nulle. Par conséquent, en ce qui concerne le spin isotopique, la situation est identique à celle que nous avons rencontrée dans le calcul du 2ᵉ ordre. Les états finaux seront $^1$S, $^3$P, etc.

Exprimons les éléments de matrice de $M_\sigma$ en fonction des spineurs de Pauli. Après un calcul long mais qui ne présente pas de difficultés on obtient finalement pour la matrice de transition :

$$\left.\begin{aligned}
T_{ba} = \frac{+2i\varepsilon g^4}{(2\pi)^6\sqrt{2k_4}} \int \chi_b^*(\vec{p}) z^3 w^2 v \Big\{ \Big[ & \frac{K_\alpha}{2}\left(\frac{K_\alpha}{2} + \frac{k}{2} + 2m\right) + m\left(m + \frac{k}{2}\right) \\
& + p_4^x\left(2m + \frac{2K_\alpha}{2} + \frac{k}{2} + p_4^x\right)\Big] \frac{\vec{p}^x \cdot \vec{e}}{[p^{x2} + \Delta_x]^3} \\
& + \Big[ i\left(m + \frac{K_\alpha}{2} + p_4^x\right)(\sigma^{(1)} - \sigma^{(2)}) \cdot \frac{(\vec{p}' - \vec{p}) \times \vec{e}}{2m} - (\sigma^{(1)} + \sigma^{(2)}) \cdot \frac{\vec{e} \times \vec{k}/2}{2m} \Big] \\
& \times \frac{1}{4[p^x + \Delta_x]^2} - \frac{1}{4} \frac{\vec{p}^x \cdot \vec{e}}{[p^{x2} + \Delta_v]^2} \Big\} \chi_\alpha(\vec{p})\, d\vec{p}\, d\vec{p}'\, dz\, dw\, dv\, du
\end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Dans l'expression (32) on a conservé seulement les termes d'ordre le plus bas en $p'/m$, $p/m$ et $k/m$. Telles qu'elles sont écrites dans (32) les fonctions phénoménologiques $\chi_b^*(\vec{p}')$ et $\chi_\alpha(\vec{p})$ contiennent les spineurs à deux composantes correspondant, selon les cas, à des états triplets ou à des états singulets.

On voit, d'après les définitions (26) et (27) de $p^x$ et $\Delta_x$, que l'intégrant de (32) est une fonction très compliquée des variables auxiliaires $u$, $v$, $w$ et $z$ ainsi que des $\vec{p}'$ et des $\vec{p}$. Etant donné notre choix d'une onde plane pour la fonction d'onde du continu, on doit remplacer partout $|\vec{p}'|$ par $k$. Quant à $p$, le moment relatif du deutéron, on le négligera complètement dans les expressions $\frac{1}{[p^{x2} + \Delta_x]}$. Etant donné que dans le deutéron, la distance moyenne entre les deux nucléons est grande comparée à la portée des forces nucléaires, on s'attend à ce que les grands moments relatifs contribuent peu à la fonction d'onde. Nous

verrons néanmoins par la suite que le fait de négliger $p$ introduit une erreur appréciable dans le calcul du 4<sup>e</sup> ordre.

A l'aide de (26) et (27), on a maintenant :

$$\left.\begin{aligned} p_x^2 + \Delta_x = & \left[\frac{K_\alpha}{2}(uvwz - vwz + wz - z) + \frac{k}{2}(1 - z - vwz)\right]^2 \\ & - [K^2(z - vwz)^2 + 2K\frac{k}{2}(\widehat{p'k})(z - vwz)(1 - wz - uvwz) \\ & + \frac{k^2}{4}(1 - wz - uvwz)^2] + (\mu^2 + K^2)uvwz - (\mu^2 + 2K^2)vwz \\ & + \left(\mu^2 - m^2 + \frac{K_\alpha^2}{4} - 2K\frac{k}{2}(\widehat{p'K}) - \frac{k^2}{4}\right)wz \\ & + \left(m^2 - \frac{K_\alpha^2}{4} - \mu^2 + K^2 + 2K\frac{k}{2}(\widehat{p'K}) + \frac{k^2}{4}\right)z + \mu^2. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

La loi de conservation de l'énergie permet facilement d'exprimer le moment relatif final K en fonction de l'énergie du proton incident.

En utilisant (33) on peut alors développer les dénominateurs de (32) en puissances de $\left(\frac{k}{2m}\right)^{1/2}$. Si l'on néglige les termes d'ordre supérieur à $(k/2m)^2$ on obtient :

$$\frac{1}{[p^{x2} + \Delta_x]^3} = \frac{1}{m^6 A^3}\left\{1 - 3\frac{B}{A}x^2 - 3\frac{C}{A}(\widehat{p'k})x^3 - \left(3\frac{D'}{A} - 6\frac{B^2}{A^2}\right)x^4 + \dots\right\} \quad (34)$$

où :

$$x = (k/2m)^{1/2} \qquad \eta = (\mu/m)^2$$

$$A = z^2(uvw - vw + w - 1)^2 + \eta z(uvw - vw + w - 1) + \eta,$$

$$B = 2z(uvw - vw + w - 1)(1 - z - vwz) - 2z^2(1 - wv)^2 + 2z(uvw - 2vw + 1),$$

$$C = -2\sqrt{2}z(1 - vw)(1 - wz - uvwz) + 2\sqrt{2}z(1 - w),$$

$$D = z^2(uvw - vw + w - 1)^2 + (1 - z - vwz)^2 - 2z^2(1 - vw)^2 - (1 - wz - uvwz)^2 + 2z(uvw - 2vw + 1).$$

Dans l'expression (34) on a posé $\varepsilon = 0$. Cette condition conduit à une forme particulière du coefficient A qui permet l'intégration analytique de (32) sur toutes les variables auxiliaires $u$, $v$, $w$, $z$. On peut s'attendre à ce que l'erreur faite en négligeant l'énergie de liaison du deutéron dans les dénominateurs de la matrice de transition ne soit pas trop importante si l'on ne se trouve pas au voisinage du seuil de photodésintégration. L'approximation est donc satisfaisante pour des énergies de quelques dizaines de MeV du photon incident.

De la même façon on obtient :

$$\frac{1}{[p^{x^2} + \Delta_x]^2} = \frac{1}{m^4 A^2}\left\{1 - 2\frac{B}{A}x^2 - 2\frac{C}{A}(\widehat{p'k})x^3 - \left(2\frac{D}{A} - 3\frac{B^2}{A^2}\right)x^4 + \dots\right\} \quad (35)$$

En dehors des fonctions (34) et (35) les paramètres auxiliaires $u$, $v$, $w$, $z$ apparaissent également au numérateur de (32) par l'intermédiaire des quantités $p^x$ et $p_4^x$. On se limitera au premier terme du développement de (34) et (35) étant donné que $x^2 \ll 1$ pour les énergies que nous considérerons.

Dans ces conditions, les expressions (34) et (35) ne dépendent pas de l'angle entre $\vec{p}'$ et $\vec{k}$; seuls les facteurs dans le numérateur de la matrice de transition (32) interviennent dans l'intégration angulaire.

On utilisera les mêmes fonctions d'ondes phénoménologiques que dans le calcul du 2[e] ordre. $\chi_\alpha(\vec{p})$, pour le deutéron, est donné par (9) et $\chi_b^*(\vec{p})$, pour la fonction du continu, est donné par la contribution de l'onde S et P de l'onde plane.

L'intégration angulaire peut être aisément effectuée dans l'expression (32) pour la matrice de transition $T_{ba}$. Remarquons, tout d'abord, que le terme qui est multiplié par $1/[p^{x^2} + \Delta_x]^2$ est nul pour les transitions à l'état $^1S$ et à l'état $^3P$. En effet, seul le terme antisymétrique par rapport au spin des deux particules peut donner lieu à une transition $^1S$. Or, le terme en $(\sigma^{(1)} - \sigma^{(2)})$, qui est antisymétrique par rapport aux spins, dépend des angles polaires de $\vec{p}'$ et de $\vec{p}$ comme les harmoniques sphériques d'ordre 1 : il ne peut donc pas donner lieu à une transition $^1S$. De même, le terme en $(\sigma^{(1)} + \sigma^{(2)})$, qui est symétrique par rapport aux spins, ne dépend pas de l'orientation de $\vec{p}'$ et ne peut donc pas donner lieu à une transition à l'état $^3P$.

Les autres termes de $T_{ba}$ correspondent uniquement à des transitions vers des états $^3P$ du continu. En effet, d'après (26), on a, dans le système du centre de masse :

$$\vec{p}^x = (\vec{p} - \vec{k}/2)uvwz - \vec{p}'vwz - \left(\vec{p} + \frac{\vec{k}}{2}\right) wz + \vec{p}'z + \frac{\vec{k}}{2}. \quad (36)$$

Si l'on tient compte du fait que le vecteur de polarisation est perpendiculaire à la direction du photon incident, et aussi que le deutéron est dans un état S, seul le terme :

$$(\vec{p}'.\vec{e})z(1 - vw) \quad (37)$$

dans $(\vec{p}^x.\vec{e})$ contribuera à l'intégration angulaire. On en conclut qu'à l'ordre le plus bas en $k/2m$ la contribution du 4[e] ordre en $g$ n'a pas d'élément de matrice pour des transitions à l'état $^1S$ qui correspondent, comme nous l'avons vu, aux transitions dipolaires magnétiques.

L'intégration sur $\vec{p}$ et $\vec{p}'$, une fois effectuée en tenant compte de

(9) (34) (35) et (37), on obtient, à l'aide de (32) et (IV, 14), pour la section efficace différentielle du 4ᵉ ordre :

$$d\sigma = \frac{16K^3\sqrt{K^2+m^2}}{k(2\pi)^3}\frac{\alpha\beta(\alpha+\beta)}{m^8}\left(\frac{e^2}{4\pi\hbar c}\right)\left(\frac{g^2}{4\pi}\right)_0^4 \sin^2\theta d\Omega \times\left(4R_1+4R_2+R_3-\frac{1}{4}R_4\right)^2. \quad (38)$$

Les R sont donnés par les intégrales suivantes sur les paramètres auxiliaires :

$$\left.\begin{aligned} R_1 &= \int_0^1 \frac{z^4w^3v(1-vw)dudvdwdz}{A^3} \\ R_2 &= \int_0^1 \frac{z^5w^2v(1-vw)(uvw-vw+w-1)\,dzdwdvdu}{A^3} \\ R_3 &= \int_0^1 \frac{z^5w^2v(1-vw)(uvw-vw+w-1)^2dzdwdvdu}{A^3} \\ R_4 &= \int^1 \frac{z^4w^2v(1-vw)dzdwdvdu}{A^2} \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

où :

$$A = z^2(uvw-vw+w-1)^2+\eta z(uvw-vw+w-1)+\eta$$

et :

$$\eta = \mu^2/m^2.$$

**Discussion des résultats.** — Effets des courants d'échange du 2ᵉ ordre en $g$. — La section efficace différentielle de photodésintégration due aux effets de courants mésiques d'échange au 2ᵉ ordre en $g$ est donnée par la somme des expressions (16) et (17) correspondant à la transition à l'état $^1S$ et aux états $^3P$ respectivement. Nous avons vu au chapitre premier que le désaccord entre les résultats expérimentaux et la théorie habituelle se manifestait essentiellement, aux énergies considérées, par un accroissement du terme isotrope dans la section efficace différentielle. La transition à l'état $^1S$ conduit nécessairement à une distribution angulaire isotrope. Dans le cas de la transition aux états $^3P$ il est clair d'après (17) que les courants d'échange ont pour effet de donner lieu à une contribution isotrope en plus d'une contribution en $\sin^2\theta$ à la section efficace différentielle.

Etant donné la complexité des expressions pour les $f(q.k)$ dans l'approximation adiabatique (A, 6) nous nous sommes limités dans ce cas à une seule valeur de l'énergie. Nous avons calculé la section efficace différentielle pour des photons incidents de 130 MeV dans le centre de masse. Dans le cas de l'approximation libre où les $f(q, k)$ sont donnés par (A, 7) le calcul a été effectué pour des énergies de 20, 60, 100, 130 et 160 MeV.

On a pris pour les constantes $\alpha$ et $\beta$ qui figurent dans (16) et (17) les valeurs qui donnent correctement l'énergie de liaison du deutéron et la

portée effective de l'état triplet : $\alpha = 2{,}316 \times 10^{12}$ cm$^{-1}$ et $\beta = 13{,}36 \times 10^{12}$ cm$^{-1}$.

La valeur de la constante de couplage ($g^2/4\pi$) du champ mésique est connue d'une manière très imprécise. Elle ne peut être déduite qu'indirectement en comparant les prédictions de la théorie des champs pour différents processus avec les résultats expérimentaux. Tous les résultats de la théorie des champs dépendent d'une façon ou d'une autre d'un développement en puissances de la constante de couplage dont on ne conserve que les premiers termes. La confrontation avec l'expérience conduit à des $g^2/4\pi$ qui varient, suivant les cas, entre 10 et 20. Par exemple pour la diffusion méson-nucléon on obtient une valeur proche de 20 alors qu'une valeur plus petite pourrait expliquer les propriétés du deutéron. Le fait qu'on aboutisse à une constante de couplage aussi grande jette naturellement un doute sur la validité du développement initial en $g$. Cette question est liée aux difficultés fondamentales de la théorie des champs dont nous avons dit un mot précédemment. Dans notre problème nous prendrons $g^2/4\pi = 10$.

Avec notre choix des constantes on trouve finalement pour la section efficace différentielle (16) et (17) due aux courants mésiques d'échange du 2ᵉ ordre :

$$d\sigma_s = a\mu \text{ barns/stéradian,} \tag{40}$$

$$d\sigma_t = (A + B \sin^2 \theta)\mu \text{ barns/stéradian} \tag{41}$$

où $4\pi A$ et $\frac{8\pi}{3} B$ sont donnés en fonction de l'énergie des photons incidents par la figure 8 et où les valeurs de $4\pi a$ sont indiquées par le tableau I.

TABLEAU I

| Eγ (*c. m.*) MeV | 4π*a* μbarns | |
|---|---|---|
| | Appr. libre | Appr. adiab. |
| 20 | 0,14 | |
| 60 | 0,57 | |
| 100 | 0,91 | |
| 130 | 1,1 | 0,21 |
| 160 | 1,2 | |

La transition $^3S_1 \rightarrow {}^1S_0$ de $d\sigma_s$ ne peut provenir que de l'effet dipolaire magnétique. D'après le tableau I et la figure 8 on voit que sa contribution est tout à fait négligeable comparée au terme isotrope

de $d\sigma_t$ dans (41). Ceci est dû essentiellement au fait que l'interaction entre le courant mésique du 2e ordre et le champ électromagnétique est quasi symétrique par rapport à l'échange des spins des 2 particules. Cette situation a pour effet de défavoriser le retournement des spins qui accompagne la transition $^3S \rightarrow {}^1S$.

On voit au contraire d'après la figure 8 que la section efficace $d\sigma_t$ qui

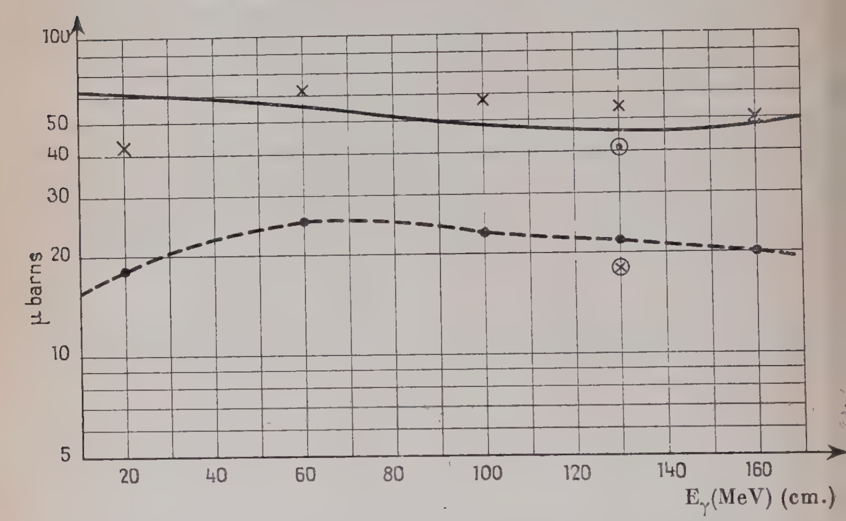



Fig. 8. — Contribution des courants mésiques d'échange du 2e ordre à la section efficace de photodésintégration.

— Valeur expérimentale du terme isotrope (voir fig. 1).
--- Valeur théorique de $4\pi A$ dans l'approximation libre.
⊙ Valeur théorique de $4\pi A$ dans l'approximation adiabatique.
× Valeur théorique de $8\pi/3B$ dans l'approximation libre.
⊗ Valeur théorique de $8\pi/3B$ dans l'approximation adiabatique.

correspond à un état final $^3P$ est importante. Le terme isotrope notamment apporte une contribution de quelques dizaines de μ barns à la section efficace totale. On remarque que le terme isotrope croît lentement entre 20 et 60 MeV et reste pratiquement constant entre 60 et 160 MeV. En ce qui concerne la variation avec l'énergie, la courbe théorique reproduit correctement le caractère constant du terme isotrope qui est observé expérimentalement. D'autre part la valeur absolue du terme isotrope est doublée à 130 MeV quand on améliore le calcul en utilisant l'approximation adiabatique au lieu de l'approximation libre. A cette énergie les courants d'échange semblent pouvoir rendre compte à eux seuls de la partie isotrope de la section efficace de photodésintégration.

D'après la figure 8 et la figure 1 la contribution du terme en $\sin^2 \theta$ est du même ordre de grandeur que la valeur du terme correspondant de la section efficace différentielle sans courants d'échange. Cependant il reste à peu près constant entre 60 et 160 MeV au lieu de décroître avec l'énergie comme dans le cas de la section efficace « habituelle ». Quant à l'asymétrie de la section efficace différentielle par rapport à 90° (fig. 2) elle est expliquée d'une manière satisfaisante par l'interférence entre les termes dipolaires et quadrupolaires électriques (chap. 1er) sans avoir recours aux courants d'échange.

Il faut attirer l'attention sur le fait que nos résultats pourraient être sensiblement modifiés si l'on utilisait dans le calcul des fonctions de diffusion plus réalistes que l'onde plane. Ceci est d'autant plus vrai qu'aux énergies considérées la force non centrale singulière paraît jouer un rôle important dans les états P du système nucléon-nucléon (chap. I). Il faudrait également tenir compte des multipôles d'ordre plus elevé c'est-à-dire inclure dans la fonction du continu au moins les ondes D et F en plus des ondes S et P.

Les différentes approximations que nous avons faites peuvent modifier la contribution des courants d'échange à la section efficace de photodésintégration. Néanmoins on ne doit pas s'attendre à des changements qualitatifs importants étant donné que les fonctions $f(q, k)$ qui représentent l'essentiel de l'interaction due aux courants d'échange ont leur valeur maximum dans l'espace des coordonnées pour des distances relatives entre les deux nucléons de l'ordre de $2\, \hbar/\mu c$. A cette distance les fonctions d'ondes du système neutron-proton ne sont pas encore très sensibles au caractère singulier des forces nucléaires.

En conclusion il ressort que deux effets au moins peuvent contribuer à l'accroissement de la section efficace isotrope de photodésintégration et expliquer les résultats expérimentaux. Ce sont d'une part les modifications apportées à la section efficace sans courants d'échange par l'existence d'une force non centrale singulière, et d'autre part la contribution des courants d'échange que nous avons étudiée. Ces deux effets sont d'ailleurs liés l'un à l'autre puisque les fonctions d'ondes du continu qui apparaissent dans le calcul des effets de courants d'échange dépendent des forces nucléaires.

De toutes façons nos calculs montrent que si l'on veut tirer de la photodésintégration du deutéron des renseignements sur les forces nucléaires il faut tenir compte des courants d'échange dont la contribution, notamment au terme isotrope, est essentielle pour expliquer les résultats expérimentaux [1].

[1] Après que ce travail eut été terminé nous avons eu connaissance de résultats similaires obtenus par Bruno et Dempken [8] qui ont calculé les effets d'échange de mésons virtuels au 2e ordre en $g$ dans la photodésintégration par la méthode classique des perturbations.

Effet des courants d'échange du 4e ordre en $g$. — La section efficace différentielle due à la contribution des courants mésiques d'échange du 4e ordre en $g$ est donnée à l'ordre le plus bas en $k/m$ par l'expression (38). La forme particulièrement symétrique des A permet d'intégrer complètement les expressions (39) pour les R. Après un calcul long mais qui ne présente pas de difficultés on trouve :

$$R_1 = 96, \qquad R_2 = -13, \qquad R_3 = -0{,}4, \qquad R_4 = 7{,}8 \qquad (84)$$

En portant ces valeurs dans (80) on obtient une section efficace beaucoup trop grande, de l'ordre de 100 millibarns. En fait ce résultat ne reflète pas un processus physique réel mais a son origine dans la mauvaise approximation que l'on a été obligé de faire pour mener le calcul jusqu'au bout. Nous allons examiner plus en détail le caractère de ces approximations.

Tout d'abord, considérons l'expression (V, 5) que nous avons utilisée pour exprimer la dépendance des fonctions de Bethe-Salpeter par rapport à l'énergie relative. Cette forme particulière revient, comme nous l'avons vu, à considérer que les deux nucléons se propagent dans le temps comme s'ils étaient libres au moment où ils interagissent avec le champ électromagnétique. On a alors affaire à une sorte d'approximation de choc (« impulse approximation ») par rapport au temps. L'approximation de choc revient en général à négliger l'interaction des particules de la cible les unes avec les autres par rapport à l'interaction de la particule incidente avec chaque particule de la cible prise individuellement.

Dans notre cas la cible est représentée en quelque sorte par trois particules, les deux nucléons et le champ mésique, et c'est l'interaction directe entre le champ mésique et la particule incidente que l'on considère. Il y a tout lieu de penser que l'image physique qui correspond à l'expression (15) est proche de la réalité. Nous allons rechercher parmi les autres approximations que nous avons faites celle qui pourrait ne pas être justifiée.

La fonction d'interaction du 4e ordre qui apparaît initialement sous forme d'une intégrale sur une variable mésique intermédiaire (19) a été transformée en une intégrale équivalente sur des paramètres auxiliaires (31). Afin de pouvoir intégrer les expressions obtenues nous avons négligé dans la fonction d'interaction le moment relatif $p$ des deux nucléons dans le deutéron. Au premier abord ceci semble justifié étant donné que la distribution des moments dans le deutéron est concentrée autour des valeurs de $p$ petites par rapport à $mc$.

Mais le fait de négliger $p$ peut malgré tout modifier considérablement la matrice de transition si ce sont surtout les grandes valeurs de $p$ qui déterminent le caractère de la fonction d'interaction. C'est précisément ce qui se produit dans le cas considéré. La fonction d'inter action du 4e ordre est beaucoup plus sensible que celle du 2e ordre au

caractère détaillé des forces nucléaires dans la région intérieure à la portée de ces forces.

Il est facile de voir comment cette propriété se manifeste dans les expressions mathématiques. Considérons la représentation paramétrique (31) de la fonction d'interaction et supposons que toutes les grandeurs telles que $p^2$, $p'^2$, $k^2$ et $\mu^2$ puissent être négligées devant $m^2$. Il apparaît dans ce cas que les intégrales sur les paramètres auxiliaires sont divergentes. Ainsi $R_1$ (39) diverge linéairement, $R_2$ et $R_3$ logarithmiquement ; seul $R_4$ donnerait lieu à une intégrale convergente. Si au contraire on conserve certains termes de l'ordre de $\mu^2$, tels que les $\eta$ de (39), les intégrales convergent et $R_1$ par exemple est de l'ordre de $1/\eta^2 = (m/\mu)^4$. On voit donc que la fonction d'interaction est très sensible au caractère des termes d'ordre $\mu$ que l'on conserve dans les dénominateurs de (32). Si par exemple les termes d'ordre $\mu$ sont multipliés par un facteur $x$ la section efficace sera réduite par un facteur $x^{-8}$. Il n'est donc pas justifié de négliger $p$ dans les dénominateurs de (32).

De plus on voit facilement que l'erreur faite en négligeant des termes d'ordre $\mu$ va en croissant dans le développement de (34) et (35) en puissances de $(k/2m)^{1/2}$.

Afin d'obtenir malgré tout un ordre de grandeur pour les effets de courants mésiques d'échange au 4e ordre nous estimerons la section efficace (38) en ne conservant que le terme qui converge quand on néglige toutes les grandeurs d'ordre $\mu$ dans les dénominateurs de (32). On obtient alors pour la section efficace différentielle :

$$d\sigma \sim b \sin^2 \theta d\Omega$$

avec les valeurs suivantes de $b$ pour des énergies de 20, 40 et 60 MeV du photon incident (dans le centre de masse).

| E$\gamma$ | $b$ $\mu$barns/stéradian |
|---|---|
| 20 | 4,4 |
| 40 | 7,2 |
| 60 | 9,2 |

La section efficace donnée ici ne doit être prise que comme une indication d'ordre de grandeur. Si la somme des contributions des R dans (38) est positive la section efficace du 4e ordre se retranchera des termes correspondants du 2e ordre, ce qui pourrait sensiblement diminuer la section efficace en $\sin^2 \theta$, en accord avec les résultats expérimentaux.

Pour terminer nous voudrions rappeler que notre étude s'est essen-

tiellement limitée aux énergies intermédiaires. D'autres processus doivent être pris en considération quand les photons incidents atteignent des énergies de plusieurs centaines de millions d'électronvolts. Ainsi la comparaison des résultats expérimentaux de la photodésintégration à haute énergie et de la photoproduction des mésons conduit à penser que les deux phénomènes peuvent être liés à l'excitation isobarique des nucléons représentée par le diagramme de la figure 5 (chap. IV) (1). En d'autres termes la photodésintégration du deutéron à haute énergie doit dépendre non seulement des forces nucléaires aux courtes distances (de l'ordre de $\hbar/mc$) mais aussi de la structure des particules élémentaires elles-mêmes.

## CONCLUSION

Nous avons montré dans notre travail que les courants d'échange jouent un rôle important dans la photodésintégration du deutéron aux énergies intermédiaires.

A l'aide d'un formalisme covariant, nous avons obtenu des expressions relativistes pour les probabilités de transition à partir d'un état lié. En partant de ces expressions les effets des courants mésiques d'échange dans la photodésintégration ont été calculés au 2e et au 4e ordre en $g$. Les résultats permettent d'expliquer l'accroissement de la section efficace isotrope de photodésintégration observée expérimentalement.

(1) Je remercie le Docteur H. Tanaka de m'avoir communiqué les résultats d'un calcul non encore publié du Docteur Ito qui confirme cette hypothèse.

# APPENDICE

Nous avons à calculer les coefficients du développement de $F(\vec{p}, \vec{p}', k)$ en polynômes de Legendre. D'après (V, 14) on a :

$$f_l(q, k) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} F(q, k, x) P_l(x) dx. \qquad (A, 1)$$

A l'approximation adiabatique et en négligeant $(p/m)^2$, F est donnée par (V, 2 et 3) avec $A' = A''$, indépendants de $\vec{p}$. Après avoir réarrangé les termes $F(q, k)$ peut s'écrire :

$$\left.\begin{aligned} F(q, k, x) = & -\frac{1}{\left[(c+\omega_1)^2 - \omega_2^2\right](D+\omega_1)(2\omega_1)} + \frac{1}{\left[(c-\omega_1)^2 - \omega_2^2\right](E-\omega_1)(2\omega_1)} \\ & -\frac{1}{\left[(c+\omega_2)^2 - \omega_1^2\right](D+\omega_2)(2\omega_2)} + \frac{1}{\left[(c-\omega_2)^2 - \omega_1^2\right](E-\omega_1)(2\omega_1)} \end{aligned}\right\} \quad (A, 2)$$

où :

$$D = \frac{k_4}{2} - A' - B, \qquad E = \frac{k_4}{2} + A' + B$$

$$C = D + E = k_4$$

$$\omega_1 = \sqrt{a + bx}, \qquad \omega_2 = \sqrt{a - bx}$$

avec :

$$a = q^2 + \frac{k^2}{4} + \mu^2, \qquad b = qk, \qquad x = (\widehat{q, k}).$$

On exprime ensuite les $P_l(x)$ sous forme de polynômes en $x$. $F(q, k, x)$ étant une fonction paire de $x$, seuls les $f_l$ pour $l$ pair seront différents de zéro. On aura donc à calculer des expressions de la forme :

$$\int_{-1}^{+1} \frac{x^n dx}{\left[(c+\omega_1)^2 - \omega^2\right](D+\omega_1)(2\omega_1)}. \qquad (A,3)$$

En faisant le changement de variable :

$$u\sqrt{a} = \sqrt{a + bx}$$

pour le premier et le deuxième terme de (A, 2), et :

$$u\sqrt{a} = \sqrt{a - bx}$$

pour le troisième et le quatrième terme on obtient :

$$\int_{-1}^{+1} F(q,k,x)x^n dx = \frac{2a^{n+1}}{\sqrt{a}\,b^{n+1}} \left\{ \int_{\sqrt{\frac{a-b}{a}}}^{\sqrt{\frac{a+b}{a}}} \frac{(1-u^2)^n du}{[(c^2-2a)-2c\sqrt{a}u+2au^2](E-\sqrt{a}u)} - \int_{\sqrt{\frac{a-b}{a}}}^{\sqrt{\frac{a+b}{a}}} \frac{(1-u^2)^n du}{[(c^2-2a)-2c\sqrt{a}u+2au^2](D+\sqrt{a}u)} \right\} \quad (A,4)$$

On a maintenant une somme d'intégrales qui sont de la forme :

$$\int \frac{u^n du}{(m+lu)(a'+b'u+c'u^2)}.$$

Après avoir décomposé l'intégrant en fractions rationnelles chaque terme peut être intégré à l'aide d'une formule de récurrence. Si on appelle $U_n$ les termes de (A, 4) qui correspondent à $u^n$, on trouve finalement après un calcul long mais élémentaire :

$$\int_{-1}^{+1} F(q,k,x)x^n dx = \frac{2a^{n+1}}{\sqrt{a}b^{n+1}} \left[ U_0 - nU_2 + \frac{n(n-1)}{2!} U_4 - \ldots + \ldots + U_{2n} \right]$$

où :

$$U_n = -\frac{1}{k^2-2a-2DE} \left\{ {}^{(1)}I_n - {}^{(2)}I_n - 2E\,{}^{(1)}J_n + 2D\,{}^{(2)}J_n - 2\sqrt{a}\,{}^{(1)}J_{n+1} - 2\sqrt{a}\,{}^{(2)}J_{n+1} \right\} \quad (A, 5)$$

On a pour les $I_n$ et les $J_n$ les formules de récurrence :

$${}^{(1)}I_n = \frac{1}{na^{\frac{n+1}{2}}} \left[ \left(\sqrt{a+b}\right)^n - \left(\sqrt{a-b}\right)^n \right] - \frac{D}{(n-1)a^{\frac{n+1}{2}}} \left[ \left(\sqrt{a+b}\right)^{n-1} - \left(\sqrt{a-b}\right)^{n-1} \right] + \frac{D_2}{a}\,{}^{(1)}I_{n-2}$$

$${}^{(2)}I_n = \frac{-1}{na^{\frac{n+1}{2}}} \left[ \left(\sqrt{a+b}\right)^n - \left(\sqrt{a-b}\right)^n \right] - \frac{E}{(n-1)a^{\frac{n+1}{2}}} \left[ \left(\sqrt{a+b}\right)^{n-1} - \left(\sqrt{a-b}\right)^{n-1} \right] + \frac{E_2}{a}\,{}^{(2)}I_{n-2}$$

$${}^{(1)}J_n = \frac{1}{2(n-1)a^{\frac{n+1}{2}}} \left[ \left(\sqrt{a+b}\right)^{n-1} - \left(\sqrt{a-b}\right)^{n-1} \right] - \frac{k^2-2a}{2a}\,{}^{(1)}J_{n-2} - \frac{k}{\sqrt{a}}\,{}^{(1)}J_{n-1}$$

$${}^{(2)}J_n = \frac{1}{2(n-1)a^{\frac{n+1}{2}}} \left[ \left(\sqrt{a+b}\right)^{n-1} - \left(\sqrt{a-b}\right)^{n-1} \right] - \frac{k^2-2a}{2a}\,{}^{(2)}J_{n-2} + \frac{k}{\sqrt{a}}\,{}^{(2)}J_{n-1}$$

avec :

$${}^{(1)}I_0 = +\frac{1}{\sqrt{a}} \log \frac{D+\sqrt{a+b}}{D+\sqrt{a-b}}$$

$$^{(2)}I_0 = -\frac{1}{\sqrt{a}} \log \frac{E - \sqrt{a+b}}{E - \sqrt{a-b}}$$

$$^{(1)}J_0 = \frac{1}{2\sqrt{a}\sqrt{4a-k^2}} \left\{ \log \left| \frac{(2\sqrt{a+b}+k-\sqrt{4a-k^2})(2\sqrt{a-b}+k+\sqrt{4a-k^2})}{(2\sqrt{a+b}+k+\sqrt{4a-k^2})(2\sqrt{a-b}+k-\sqrt{4a-k^2})} \right| \right\}$$

$$^{(2)}J_0 = \frac{1}{2\sqrt{a}\sqrt{4a-k^2}} \left\{ \log \left| \frac{(2\sqrt{a+b}-k-\sqrt{4a-k^2})(2\sqrt{a-b}-k+\sqrt{4a-k^2})}{(2\sqrt{a+b}-k+\sqrt{4a-k^2})(2\sqrt{a-b}-k-\sqrt{4a-k^2})} \right| \right\}$$

$$^{(1)}J_1 = \frac{1}{4a} \log \left| \frac{k^2+2k\sqrt{a+b}+2b}{k^2+2k\sqrt{a-b}-2b} \right| - \frac{k}{2\sqrt{a}}\, {}^{(1)}J_0,$$

$$^{(2)}J_1 = \frac{1}{4a} \log \left| \frac{k^2-2k\sqrt{a+b}+2b}{k^2-2k\sqrt{a-b}-2b} \right| + \frac{k}{2\sqrt{a}}\, {}^{(2)}J_0.$$

D'après (1) on aura par exemple :

$$\left.\begin{aligned} f_0 &= \frac{\sqrt{a}}{b} U_0 \\ f_2 &= \frac{5}{2} \left[ \frac{3a^{5/2}}{b^3} (U_0 - 2U_2 + U_4) - \frac{a^{1/2}}{b} U_0 \right] \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A, 6)}$$

etc., etc...

Dans le cas de l'approximation libre la forme des $f_l(q, k)$ se simplifie considérablement. $F(\vec{q}, \vec{k})$ est donné maintenant par (V, 6). A l'aide de (A, 1) et de la formule (V, 11) on trouve facilement :

$$f_{l''}(q, k) = \frac{2l''+1}{(q^2+\mu^2)qk} Q_{l''}\left(\frac{q^2+\mu^2}{qk}\right), \qquad \text{(A, 7)}$$

où les $Q_{l''}$ sont les fonctions de Legendre de 2e espèce.

## BIBLIOGRAPHIE


[1] L. Allen et A. Hansson. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 629.
[2] N. Austern et R. Sachs. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 710.
[3] N. Austern. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 283.
[4] N. Austern. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1207.
[5] T. Benedict et W. Woodward. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 924 (L).
[6] H. Bethe et C. Longmire. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 647.
[7] Bishop, Beghian et Halban. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1052.
[8] B. Bruno et S. Depken. — *Ark. for Fysik*, 1953, **6**, 177.
[9] K. Case et A. Pais. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 203.
[10] G. Chew et M. Goldberger. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 778.
[11] R. Christian et E. Hart. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 441.
[12] R. Cutkosky. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1135.
[13] R. Dalitz. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 799.
[14] S. Deser. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1 542.

[15] F. Dyson. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 486 et 1736.
[16] H. Feshbach et J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 194.
[17] R. Feynman. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 769.
[18] R. Feynman. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 108.
[19] L. Foldy. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 178.
[20] M. Gell-Mann et F. Low. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 350.
[21] M. Gell-Mann et M. Goldberger. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 398.
[22] W. Gilbert et J. Rosengren. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 901.
[23] J. Goldstein. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1516.
[24] T. Hu et H. Massey. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1949, 196 A, 135.
[25] R. Jastrow. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 165.
[26] R. Karplus et A. Klein. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 848.
[27] Keck, Littauer, O'Neill, Perry et Woodward. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 827.
[28] A. Klein. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 1101.
[29] M. Levy. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 72.
[30] M. Levy. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 725.
[31] M. Levy et R. Marshak. — *Proc. of the 1954 Glasgow Conf. on Nucl. and Meson Phys.*, 10.
[32] B. Lippmann et J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 469.
[33] R. Littauer et J. Keck. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 1051 (L).
[34] J. Marshall et E. Guth. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 738.
[35] A. Martin et L. Verlet. — *Nuovo Cimento*, 1954, **12**, 483.
[36] C. Moller et L. Rosenfeld. — *Kgl. Danske Videnskab Mat. fys. Medd.*, 1943, 20, 12.
[37] R. Osborn et L. Foldy. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 795.
[38] *Proc. of the fourth annual Rochester Conf.*, janv. 1954.
[39] W. Rarita et J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 436 et 556.
[40] R. Sachs. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 433.
[41] R. Sachs et N. Austern. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 705.
[42] E. Salpeter. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 60.
[43] E. Salpeter et H. Bethe. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1232.
[44] E. Salpeter. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 328.
[45] L. Shiff. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 733.
[46] Schriwer, Whalin et Hansson. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 763.
[47] J. Schwinger. — *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1951, **37**, 455.
[48] A. Sessler. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 793.
[49] A. Siegert. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 787.
[50] M. Sugawara. — En cours de publication.
[51] F. Villars. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 476.
[52] E. Whalin. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1362.
[53] G. Wick. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1124.
[54] D. Wilkinson. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 373.

---

# RECHERCHES SUR L'EFFET STARK
# ›E L'ATOME DE MERCURE PAR LA MÉTHODE
# DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

Par J.-E. BLAMONT

## CHAPITRE PREMIER

### Données générales.

**Introduction.** — Notre connaissance de la structure des atomes et ıême des noyaux, nos idées sur l'interaction de la matière et du rayonement, proviennent en grande partie de l'étude des spectres atomiques. ſalheureusement, en spectroscopie atomique, la précision des mesures st, en général, limitée par l'effet Doppler. Le développement des ıéthodes de résonance hertzienne et en particulier des méthodes de ésonance magnétique, a permis de franchir cette limite.

Les expériences de résonance magnétique reposent sur l'existence 'inégalités de population entre les différents sous-niveaux magnétiues d'un système atomique. Tantôt cette inégalité existe naturelleent par suite de la loi de Boltzmann, tantôt elle est créée artificielleent.

En 1949, A. Kastler et J. Brossel ont proposé de créer cette inégalité ı moyen de lumière polarisée (10). Cette méthode optique a été appliıée d'une part, à l'étude des états fondamentaux, d'autre part, à étude des états excités. Parmi les résultats obtenus grâce à elle dans cas de l'état fondamental, citons l'étude des résonances basse fréıence de l'état $3^2S_{1/2}$ de l'atome de sodium, la découverte des transiɔns à quanta multiples et l'orientation nucléaire de la vapeur satunte de sodium et de césium (33). Dans le cas des états excités, la preière application a été la détermination par Brossel de la durée de vie du rapport gyromagnétique du niveau $6^3P_1$ de l'atome de mercure (5), avail que nous analyserons en détail. Puis différents physiciens ont esuré la structure hyperfine des premiers états P des métaux alcais (1) et déterminé ainsi pour la première fois les moments quadrilaires électriques nucléaires de ces éléments.

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris ur obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, soutenue le novembre 1956.

Il nous a semblé intéressant d'appliquer cette technique à l'étude de l'effet Stark. En effet, seuls l'hydrogène et les alcalins présentent comme nous le verrons plus loin, un effet Stark assez grand pour être commodément étudié par les méthodes classiques de la spectroscopie optique; l'étude de l'effet Stark a donc été systématiquement négligée et elle a rendu à la spectroscopie beaucoup moins de services que l'étude de l'effet Zeeman. Or, la méthode de résonance magnétique que nous avons employée, grâce à laquelle on obtient des raies dont la finesse n'est limitée que par la largeur naturelle des niveaux, perme de détecter des effets 500 ou 1 000 fois plus petits que les méthodes optiques usuelles, c'est-à-dire de mesurer l'effet Stark. Plusieurs raisons nous ont poussé à cette étude.

D'abord se posait la question formelle de la possibilité d'application d'une telle méthode. Nous avons choisi pour l'appliquer le niveau $6^3P$ du mercure parce que sa structure est bien connue ; la durée de vie du niveau est favorable et il est possible de se procurer des isotopes séparés.

Ensuite le problème du calcul de la forme de la raie de résonance magnétique était, dans ce cas, particulièrement attrayant. Dans le cas de la résonance magnétique du niveau $6^3P_1$ des isotopes pairs, en présence d'un champ magnétique permanent $H_z$ (expérience de Brossel) la forme de raie est déterminée par l'expression donnant la probabilité de transition sous l'effet d'un champ oscillant entre deux niveaux atomiques faisant partie d'un ensemble de trois niveaux équidistants ; la formule a été donnée dans ce cas par Majorana.

L'addition au champ magnétique $H_z$ d'un champ électrique parallèle permanent $E_z$ offre la possibilité de créer une différence ajustable dans les distances respectives de ces trois niveaux : on peut ainsi étudier systématiquement les probabilités de transition entre 3 niveaux atomiques non équidistants (l'étude de ce problème a conduit, en d'autres circonstances, à la découverte de transitions à plusieurs quanta). Dans le cas actuel, nous avons calculé la forme de raie pour des distances quelconques des niveaux et vérifié les résultats de façon satisfaisante.

Enfin, nous avions la possibilité d'observer l'effet du spin nucléaire sur l'effet Stark, en étudiant les différents niveaux hyperfins des isotopes impairs $Hg^{199}$ et $Hg^{201}$. Alors que la grandeur absolue de l'effet Stark est difficile à évaluer, le rapport des effets sur les divers niveaux hyperfins des divers isotopes est calculable. Nous avons pu calculer l'effet et vérifier les résultats des calculs.

Au cours des recherches dont nous venons de tracer le programme nous avons constaté non sans surprise qu'il est possible d'obtenir des raies *beaucoup plus fines* que ce que laisse prévoir la *largeur naturelle* des niveaux : il suffit de se placer à des pressions assez fortes pour que le phénomène de diffusion multiple des photons soit impo

ant. Ce résultat montre que le phénomène de diffusion multiple est, ıu moins en partie, un processus cohérent.

L'étude de la résonance magnétique de l'état excité $6^3P_1$ du mercure, orsqu'on superpose au champ magnétique directeur un champ électrique parallèle, pose deux sortes de problèmes très différents l'un de 'autre : d'une part, le problème de la forme des raies et d'autre part, e problème du déplacement des raies. C'est pourquoi le plan de ce mémoire est le suivant :

— Dans une première partie nous rappellerons le principe de la méthode et nous résumerons les travaux qui ont précédé le nôtre sur cette question.

— Dans le deuxième chapitre nous décrirons le montage expérimental.

— Dans le troisième chapitre sont décrits les résultats théoriques et expérimentaux relatifs aux formes de raie.

— Dans le quatrième chapitre les résultats théoriques et expérimentaux relatifs à l'effet Stark de structure hyperfine.

**La méthode de double résonance de Kastler et Brossel.** — La raie d'intercombinaison 2 537 Å du mercure correspond à la transition entre l'état fondamental $6^1S_0$ du mercure et l'état $6^3P_1$. Comme la transition n'est possible que par suite du mélange des états triplet et singlet, la durée de vie du niveau excité est assez longue, de l'ordre de $10^{-7}$ seconde.

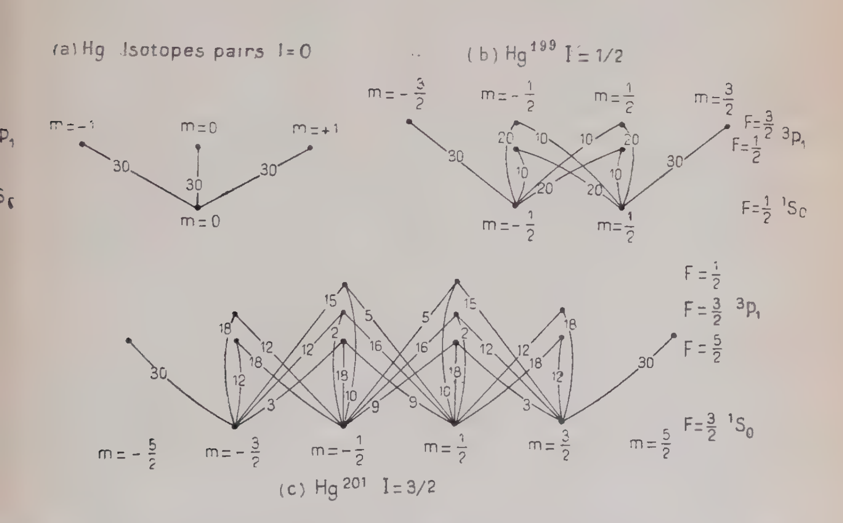



Fig. 1. — Structure Zeeman de la raie 2 537 Å pour les différents isotopes du mercure.

La figure 1 montre la structure Zeeman de la raie pour les différents isotopes du mercure. Le mercure est un mélange, dont la composition est donnée dans le tableau I (cf. p. 15), d'isotopes pairs $Hg^{198}$, $Hg^{200}$, $Hg^{202}$, $Hg^{204}$ de spin nucléaire nul, de $Hg^{199}$ de spin nucléaire $I = 1/2$, de $Hg^{201}$ de spin nucléaire $I = 3/2$. Ne considérons pour l'instant que le cas des isotopes pairs représentés sur la figure 1*a*.

Dans cette représentation, une transition $\pi(\Delta m = 0)$ correspondant à un vecteur électrique vibrant parallèlement au champ magnétique, est figurée par une flèche verticale ; on représente par une flèche inclinée une transition $\sigma^{\pm}(\Delta m = \pm 1)$ correspondant à des vibrations circulaires dans le plan perpendiculaire au champ et dont le sens de rotation est celui du courant magnétisant ($\sigma^{+}$) ou le sens inverse ($\sigma^{-}$).

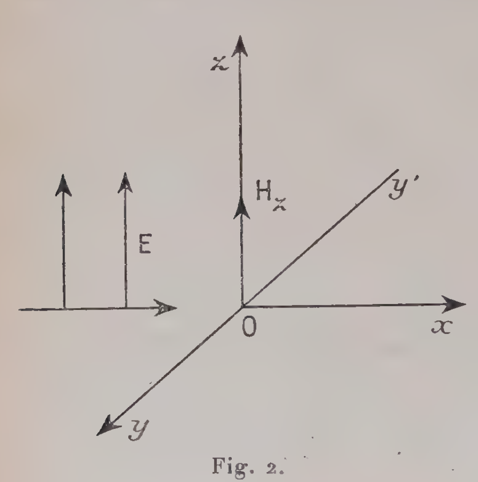


Fig. 2.

Soit un trièdre trirectangle *oxyz* (fig. 2) ; le champ magnétique directeur est dirigé suivant *oz*. Une cellule transparente contenant du mercure est placée en *o*. Illuminons-la suivant la direction *ox* par la raie 2 537 Å polarisée rectilignement avec son vecteur électrique $\vec{E}$ parallèle à *oz*. Dans le phénomène de résonance optique les atomes sont portés dans l'état excité $6^3P_1$ mais l'orientation du vecteur électrique de la lumière excitatrice n'autorise que l'excitation de la composante Zeeman $\pi$. Donc le sous-niveau $m_J = 0$ de l'état $6^3P_1$ sera seul peuplé. Ainsi l'état de polarisation de la lumière excitatrice quelle que soit la largeur de la raie, suffit à créer entre sous-niveaux de l'état excité, l'inégalité de population nécessaire à l'observation de la résonance magnétique dans ce niveau.

Cette inégalité est aisément observable : comme les atomes lorsqu'ils redescendent à l'état fondamental $6^1S_0$ ne peuvent réémettre que la même composante Zeeman $\pi$, un observateur placé sur *oy* verra une lumière polarisée rectiligne à 100 p. 100 suivant *oz* (en fait le degré de polarisation n'atteint pas la valeur théorique de 100 p. 100 sur le mercure naturel à cause de la diffusion secondaire et de la présence des isotopes impairs).

L'expérience de résonance magnétique consiste à induire au moyen d'un champ magnétique oscillant de haute fréquence $H_1$ des transitions

lipolaires magnétiques entre le sous-niveau $m_J = 0$ et les sous-niveaux $n_J = \pm 1$ du même état. Alors le taux de polarisation de la lumière le résonance optique change car des composantes $\sigma$ apparaissent La ourbe figurant la variation de ce taux de polarisation en fonction du hamp magnétique $H_z$ (ou de la fréquence $\Omega$ du champ oscillant $H_1$) présente une résonance au moment où $\Omega = \Omega_0$, $\Omega_0$ étant la fréquence les transitions $\Delta m = \pm 1$.

Dans le cas des isotopes impairs, des résonances du même type pparaissent entre les sous-niveaux Zeeman issus des différents niveaux yperfins. Les valeurs des probabilités de transition portées sur la igure 1*b* et 1*c* permettent de prévoir les populations respectives des ous-niveaux de l'état excité.

En résumé, la polarisation de la lumière excitatrice crée l'inégalité le population ; le changement de polarisation de la lumière réémise ermet de détecter la résonance magnétique dans l'état excité.

Un point très important est la forme des raies de résonance magné-ique. Brossel a montré qu'elle ne dépend que de deux facteurs, la lurée de vie des niveaux et l'intensité du champ haute fréquence. En hamp de radiofréquence très faible, la largeur des raies tend vers la omme des largeurs naturelles des niveaux de départ et d'arrivée ; la présence du champ oscillant $H_1$ élargit les raies ; d'où, par extrapola-ion, la mesure de la durée de vie.

Lorsque la température de la goutte de mercure qui détermine la pression de vapeur est maintenue à 0° C, la largeur de la raie de réso-nance optique, imposée par l'effet Doppler est, d'après la formule clas-ique, de l'ordre de 1 000 Mc/sec, la largeur naturelle est de l'ordre de Mc/sec. Donc le pouvoir de résolution de cette méthode est mille fois lus grand que celui des méthodes optiques.

**Généralités sur l'effet Stark.** — L'effet Stark est l'action d'un champ lectrique extérieur sur l'émission de rayonnement par des atomes ou les molécules. Pour les champs électriques assez faibles, c'est-à-dire etits par rapport aux interactions intraatomiques, l'effet se calcule par a théorie des perturbations.

Le hamiltonien du système sera :

$$H = H_0 + E_z D_z \qquad (1.1)$$

ù : $H_0$ est le hamiltonien du système non perturbé,
$E_z$ l'intensité du champ électrique imposé parallèle à $Oz$,
$D_z$ la composante du moment électrique dipolaire atomique $\vec{D}$ dans a direction $Oz$ du champ électrique :

$$D = -e \sum \vec{r} \qquad (1.2)$$

$\vec{r}_i$ étant les coordonnées du $i^{\text{ième}}$ électron.

La perturbation ne dépend que des éléments de matrice de $D_z$ :

$$< \alpha \mid D_z \mid \alpha' > = \int \psi_\alpha^\star D_z \psi_{\alpha'} d\tau \qquad (1.3)$$

où $\alpha$ et $\alpha'$ représentent l'ensemble des nombres quantiques correspondant aux fonctions propres en champ électrique nul $\psi_\alpha$ et $\psi_{\alpha'}$.

Le signe $\int$ dans (1.3) indique une sommation sur toutes les variables d'espace et de spin.

$D_z$ est liée aux probabilités de transition des raies spectrales puisque $\overrightarrow{D}$ est l'opérateur responsable des transitions dipolaires électriques, et les éléments de matrice (1.3) fixent l'intensité des transitions entre les niveaux $\alpha$ et $\alpha'$. On sait en particulier que ces éléments ne sont différents de zéro qu'entre états de parité opposée avec :

$$m = m' \quad \text{et} \quad \Delta l = \pm 1. \qquad (1.4)$$

Il apparaît immédiatement que $< \alpha \mid D_z \mid \alpha >$ est nul quel que soit $\alpha$, l'opérateur $D_z$ étant impair. Le calcul de la perturbation au 1er ordre donne donc nécessairement zéro puisqu'il ne fournit que des éléments diagonaux lorsque la perturbation ne relie pas des niveaux dégénérés. L'effet est donc quadratique en $E_z$.

Le résultat classique de la théorie des perturbations du 2e ordre donne le déplacement $\Delta E_{m_J}$ en énergie du niveau $E_{n,J}$, où $n$ désigne tous les nombres quantiques autres que J et $m_J$ :

$$\Delta E_{m_J} = E_z^2 \sum_{n'J'} \frac{\mid < nJm_J \mid D_z \mid n'J'm_J > \mid^2}{E_{nJ} - E_{n'J'}}. \qquad (1.5)$$

Le dénominateur représente la différence d'énergie des niveaux. La sommation est étendue aux niveaux $\mid n'J' >$ qui ont une parité différente des niveaux $\mid nJ >$ et pour lesquels les règles de sélection (1.4) des transitions dipolaires électriques sont respectées.

L'effet du champ électrique est donc de mélanger les niveaux de parité opposée. Par exemple l'intervention des états correspondants au spectre continu conduit à la disparition des raies au voisinage de la limite des séries. De plus les règles de sélection usuelles ne s'appliquent plus à cause de ce mélange et des raies interdites peuvent apparaître.

Le seul cas où la théorie du 2e ordre n'est pas applicable se rencontre lorsque deux niveaux de parité opposée coïncident. Un des termes de la somme précédente est infini et il est alors nécessaire d'appliquer une théorie des perturbations dégénérées. L'effet est alors du 1er ordre en $E_z$ ; c'est par exemple le cas de l'hydrogène.

Lorsque deux niveaux de parité opposée sont voisins la formule (1.5) montre que la valeur de l'effet Stark est particulièrement élevée : c es

le cas des alcalins dont les raies de résonance subissent un déplacement Stark quadratique assez grand (16). Il peut arriver même, que ces niveaux soient assez proches pour que l'énergie d'interaction avec le champ électrique ne puisse plus être considérée comme une perturbation ; un effet Stark du 1er ordre en $E_z$ apparaît alors (exemple : cas d'un rotateur très légèrement asymétrique, en spectroscopie moléculaire ; autre exemple : niveaux fortement excités des alcalins). Un passage de l'effet quadratique à l'effet linéaire a été observé sur le calcium dans des champs électriques intenses (540 kV/cm) (14).

Notre ignorance de la contribution à la sommation (1.5) du spectre continu et l'imprécision de nos connaissances sur les fonctions d'onde radiales dans les atomes lourds rendent assez illusoire l'emploi de la formule (1.5). Cependant nous montrerons que le rapport des effets Stark dans deux isotopes peut être déduit de cette formule. En effet la sommation (1.5) dépend du spin nucléaire de l'isotope que l'on étudie, de la disposition des niveaux et des éléments de matrice qui les joignent. Nous donnerons les formules générales permettant de tenir compte de la structure hyperfine dans le calcul de l'effet Stark.

Si l'effet Stark est petit par rapport aux intervalles hyperfins du niveau considéré, la formule (1.5) est applicable. Mais si l'effet Stark augmente et devient comparable aux intervalles hyperfins, le calcul du 2e ordre n'est plus valable et les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{J}$ se découplent présentant un effet analogue à l'effet Back-Goudsmit, effet ici très petit puisque les niveaux hyperfins correspondant à des transitions dipolaires magnétiques n'agissent pas les uns sur les autres au 2e ordre. Un tel effet de découplage a été observé sur le niveau $^2P_{3/2}$ du sodium (2).

Nous avons observé des effets Stark de l'ordre de 20 Mc/sec alors que la structure hyperfine du niveau $6^3P_1$ est de 22 000 Mc/sec pour $Hg^{199}$, et 7 000 Mc/sec et 14 000 Mc/sec pour $Hg^{201}$. Nous nous trouvons donc ici dans le cas où (1.5) est applicable et où l'effet est quadratique.

Lorsqu'on superpose un champ magnétique au champ électrique le problème devient très compliqué si l'axe des deux champs ne coïncide pas. Nous nous limiterons donc toujours au cas où les champs électrique et magnétique superposés sont parallèles.

**Recherches antérieures sur l'effet Stark de la raie 2 537 Å $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ du mercure.** — a) *Etude de l'influence du champ électrique sur la longueur d'onde de la raie :* les premiers à rechercher l'effet furent Paschen et Gerlach (15) qui n'observèrent aucun déplacement supérieur à $5.10^{-5}$ Å dans un champ de 14,5 kV/cm. Ils utilisaient la méthode de Malinovsky dont nous décrirons la variante due à Schein, variante qui permit à Brazdziunas (8) d'observer un effet Stark de cette raie. Dans cette expérience, une lampe à résonance est excitée par un arc. Elle est soumise à l'action soit d'un champ électrique, soit

d'un champ magnétique, soit des deux. La lumière qu'elle émet passe à travers une cuve à absorption remplie de vapeur saturante de mercure maintenue à la température du laboratoire et son intensité est alors mesurée par une cellule photoélectrique. On peut ainsi comparer les déplacements de la raie sous l'effet d'un champ magnétique donné (déplacement Zeeman) et sous l'effet d'un champ électrique (déplacement Stark). Les champs électriques entre des électrodes séparées de 0,5 mm atteignaient 160 kV/cm. Brazdziunas obtint un déplacement des composantes $\sigma$ dans un champ de 100 kV/cm équivalent à l'effet d'un champ magnétique de 120 gauss donc, d'après lui, un déplacement vers le rouge de $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ Å. Le déplacement de la composante $\pi$ à 140 kV/cm était égal au déplacement de la composante $\sigma$ à 60 kV/cm, c'est-à-dire, en admettant un effet quadratique, qu'il était 5 fois plus petit. Les mesures étaient difficiles et peu précises. En particulier la direction du déplacement de la composante $\pi$ ne fut pas déterminée. Brazdziunas ne put tirer aucune conclusion des résultats qu'il obtint en superposant des champs magnétique et électrique, vraisemblablement parce qu'à cette époque, la structure hyperfine de la raie était encore inconnue, et qu'il opérait sur le mélange naturel des isotopes.

b) *Etude de l'influence du champ électrique sur la polarisation de la raie émise par une lampe de résonance :* à cause de ses propriétés

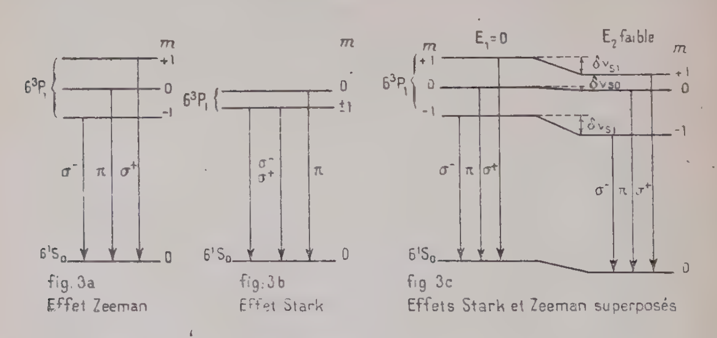



Fig. 3. — Effet Zeeman et effet Stark du niveau $6^3P_1$ des isotopes pairs. Décomposition Zeeman et Stark du niveau $6^3P_1$.

de symétrie, le champ électrique ne sépare pas les niveaux correspondants aux deux valeurs $\pm m$. Sur la figure 3 sont tracés les schémas des niveaux de la transition $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$ dans le cas des isotopes pairs. La figure 3*a* est le cas de l'effet Zeeman, la figure 3*b* celui de l'effet Stark. Dans ce dernier cas les transitions des niveaux $m = +1$ et $m = -1$ de l'état $6^3P_1$ au niveau $6^1S_0$ produisent des rayonnements polarisés circulairement en sens inverse mais de même fréquence. Si les deux composantes sont excitées à la fois par de la lumière polarisée

rectiligne, les deux rayonnements circulaires émis sont cohérents et interfèrent pour produire une onde unique polarisée rectilignement comme la lumière excitatrice. Donc la polarisation de la lumière de résonance doit rester la même en présence ou en l'absence d'un champ électrique parallèle ou perpendiculaire au vecteur électrique de la lumière excitatrice. C'est ce qu'a montré Suppe (29) dans des champs électriques qui, appliqués à des électrodes séparées de 3,5 mm, s'élevaient jusqu'à 150 kV/cm, en désaccord avec des expériences très antérieures de Hanle (18) qui semblaient indiquer le contraire. De plus Suppe a mesuré la polarisation de la raie de résonance dans des champs magnétique et électrique perpendiculaires et montré que dans ces conditions l'état de polarisation imposé par un champ magnétique de 1 gauss n'est plus modifié par un champ électrique de 150 kV/cm. Ces expériences peuvent aussi s'interpréter en supposant que le champ électrique était trop faible pour produire un effet appréciable. Pour montrer que ce n'est pas le cas, Suppe a excité la résonance avec une lumière polarisée rectiligne dont le vecteur électrique est à 45° de la direction du champ électrique, c'est-à-dire en excitant également les composantes $\pi$ et $\sigma$. Dans ces conditions la polarisation de la lumière réémise dans une direction voisine de la direction d'illumination doit diminuer lorsque le champ électrique augmente. C'est bien ce qu'a observé Suppe.

c) *Conclusion :* Nous voyons donc que les mesures antérieures de l'effet Stark de la raie 2 537 Å du mercure étaient très incertaines. Elles ne fournissent pas la valeur de l'effet ni sa variation avec le champ électrique. Elles ne séparaient pas les effets dus aux différents isotopes. En fait, jusqu'à présent l'effet Stark de structure hyperfine n'avait été observé sur aucun élément si on excepte le découplage du niveau $P^{3/2}$ du sodium.

**Principe de la méthode utilisée dans cette thèse.** — Il nous a paru nécessaire de reprendre les mesures précédentes et d'obtenir des résultats directement interprétables en observant la structure Stark elle-même. Nous avons donc superposé, dans l'expérience de Brossel, un champ $H_z$ d'une centaine de gauss et un champ $E_z$ parallèle. Dans ce cas, l'expérience a montré que l'effet Stark est petit devant l'effet Zeeman pour les valeurs de $E_z$ utilisées et le diagramme des niveaux est celui donné par la figure 3*c* (cas des isotopes pairs). Les niveaux $m = +1$ et $m = -1$ sont déplacés ensemble d'une certaine quantité, le niveau $m = 0$ est déplacé d'une quantité différente. La résonance magnétique nous permet de mesurer directement les intervalles $(0 \rightarrow +1)$ et $(0 \rightarrow -1)$ qui sont les mêmes dans l'effet Zeeman et que nous appellerons $\nu_z$. Au contraire dans l'effet Stark ces deux intervalles ne sont plus égaux :

Si $\delta\nu_{s,0}$ est le déplacement Stark du niveau $m = 0$,
Si $\delta\nu_{s,1}$ est le déplacement Stark des niveaux $m = \pm 1$

ces deux distances vaudront l'une $\nu_z + \varepsilon$, l'autre $\nu_z - \varepsilon$, avec :

$$\varepsilon = \delta\nu_{s,0} - \delta\nu_{s,1}. \quad (1.7)$$

On obtient en principe un doublet de séparation $2\varepsilon$.

Par la technique de Brossel on ne peut donc mesurer que la différence $\varepsilon$. Dans le cas des isotopes impairs, on mesure la différence $\varepsilon$ des effets Stark des niveaux $m$ et $m \pm 1$ entre lesquels la résonance magnétique prend place.

Si l'on calcule $\varepsilon$ pour les isotopes pairs d'après les données obtenues par Brazdziunas, on trouve une valeur d'environ 200 Mc/sec pour un champ de 100 kV/cm. Nous nous attendions donc à une observation facile du phénomène ; l'expérience a montré que l'effet réel est environ 10 fois plus petit que l'estimation précédente.

## CHAPITRE II

## Description du montage expérimental.

Le montage utilisé est inspiré de celui de Brossel qui en a donné une description détaillée à laquelle on se reportera (5). La figure 4 en montre le principe.

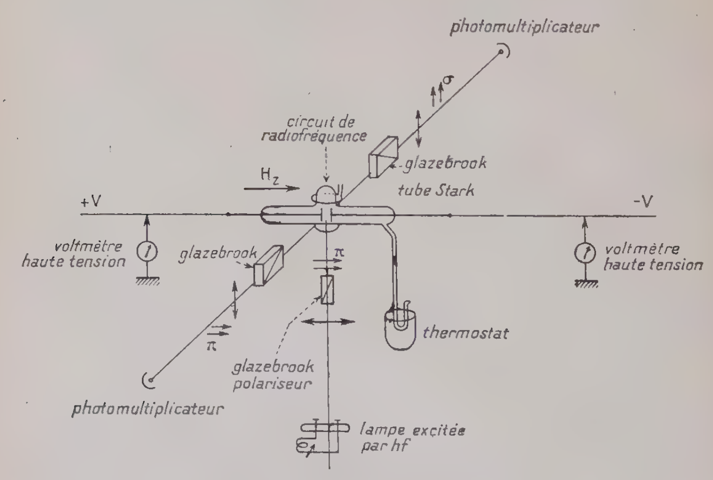



Fig. 4. — Schéma du montage.

**Excitation lumineuse.** — La source lumineuse dans la plupart des expériences était un arc Gallois en quartz, haute tension, alimenté par transformateur et contenant de la vapeur de mercure naturel en présence d'argon sous une pression de quelques millimètres. Elle était au besoin refroidie par air. La partie utile de la source était un tube de longueur 12 cm et de diamètre 8 mm observé transversalement. La raie de résonance émise dans ces conditions est peu renversée, avec des caractéristiques intermédiaires entre les dénominations « broad line » et « narrow line ». Toutes les composantes de tous les isotopes présents dans la cuve de résonance sont alors excitées avec des intensités respectives qu'il n'est pas facile d'évaluer.

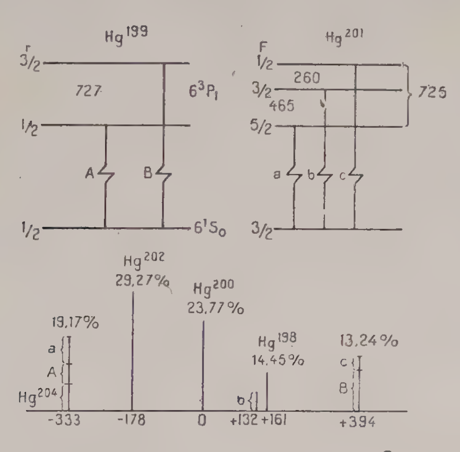



Fig. 5. — Structure hyperfine de la raie 2 537 Å d'après Schuler. Les intervalles hyperfins sont en millièmes de $cm^{-1}$.

D'autres sources ont été utilisées. La figure 5 représente la structure de la raie 2 537 Å d'après Schüler (26). Elle montre que le niveau $F = 5/2$ de $Hg^{201}$ peut être excité sélectivement par une source de $Hg^{204}$ et que le niveau $F = 3/2$ de $Hg^{201}$ est de même excité par une source de $Hg^{198}$ (dans ce dernier cas, les composantes ne coïncident pas exactement). L'emploi de lampes contenant des isotopes séparés est avantageux car il permet d'obtenir des changements relatifs de taux de polarisation beaucoup plus élevés pour une résonance donnée.

Ces lampes sont constituées par un simple tube en vycor ou quartz fondu de 10 cm de long et de 8 mm de diamètre, excité en haute fréquence par couplage capacitif à électrodes externes, à la fréquence de 100 Mc/sec, avec une puissance de l'ordre de 30 W. La lampe $Hg^{198}$ fournie par F. Meggers contenait environ 3 mg de $Hg^{198}$ pur. La lampe de $Hg^{204}$ remplie au laboratoire (20) contenait une centaine de

microgrammes d'un échantillon enrichi fourni par le C. E. A. L'intensité de la lumière émise par ces lampes est assez constante au cours de périodes de plusieurs heures.

Les résonances des isotopes pairs et $Hg^{199}$ ont été étudiées avec une excitation par le mercure naturel, les résonances de $Hg^{201}$ apparaissent avec une excitation par le mercure naturel mais l'excitation par une lampe contenant $Hg^{204}$ augmente le rapport du signal au bruit, pour les résonances du niveau $F = 5/2$, par un facteur 5, et l'excitation par une lampe contenant $Hg^{198}$ augmente ce même rapport pour les résonances du niveau $F = 3/2$ par un facteur 2, amélioration ici moins grande puisque l'excitation n'est possible que grâce à l'élargissement par effet Doppler de la raie de résonance de $Hg^{198}$.

L'image de la source est formée sur le tube d'observation, que nous appellerons pour abréger « tube Stark », avec une lentille de fluorine de rapport d'ouverture $f/3$. Le faisceau passe à travers un prisme de Glazebrook collé à la glycérine dont la face d'entrée a les dimensions $2 \times 2$ cm. L'intensité de la raie de résonance est atténuée par un facteur de l'ordre de 6 lors du passage à travers un de nos prismes de Glazebrook.

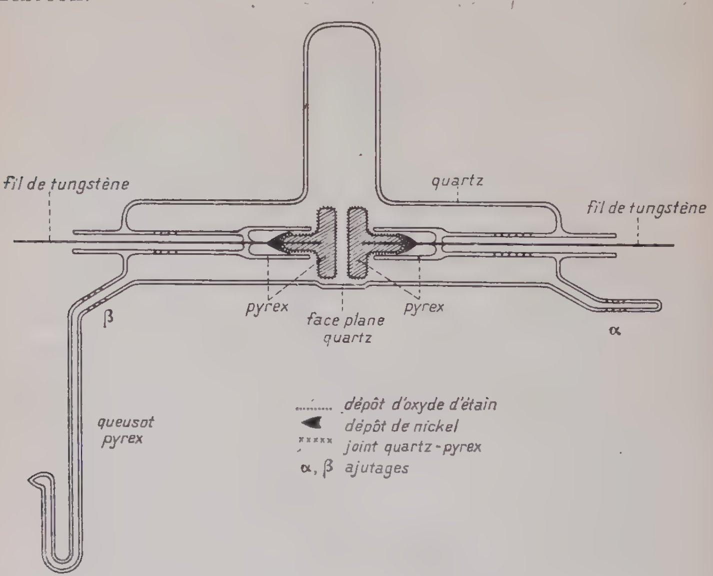



Fig. 6. — Schéma du tube d'observation.

**Tube d'observation de l'effet Stark.** — La figure 6 montre le schéma du tube d'observation. Il est constitué essentiellement par un tube de quartz de 4 cm de diamètre (un deuxième tube de diamètre 3 cm a été aussi utilisé). Deux électrodes permettent d'établir le champ dans la

partie centrale qui est aussi la zone d'excitation optique et de détection. Trois fenêtres planes, l'une parallèle à $yoz$, les deux autres perpendiculaires à la première, parallèles à $xoy$ (suivant les notations de la figure 2) sont scellées dans la partie centrale du tube pour empêcher la dépolarisation et diminuer la lumière parasite. Diamétralement opposé à la fenêtre d'excitation et perpendiculaire à l'axe du tube est placé un tube étiré en forme de piège à lumière (nécessaire d'autre part à l'assemblage du tube).

La séparation entre les électrodes a été dans des tubes différents de 4 mm, 7 mm ou 10 mm. Le parallélisme des électrodes, montées de

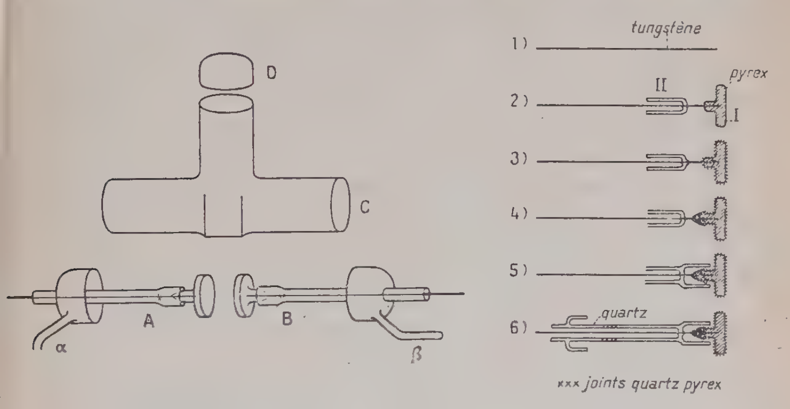



Fig. 7.
Tube Stark, détails.

Fig. 8. — Etapes successives de construction des électrodes.

façon permanente, est assuré à l'assemblage par insertion entre elles d'un séparateur de quartz, poli optiquement, et dont l'épaisseur au niveau des trois cales de contact est fixe à 1/100 de millimètre près. Le montage du tube s'opère de la façon suivante (fig. 7).

Quatre parties A, B, C, D sont fabriquées séparément. A et B sont les électrodes, décrites ci-dessous. La partie C est la partie centrale, la partie D une coupelle de quartz qui permet de fermer le tube latéral.

La partie A est scellée à C de manière que l'électrode soit dans une position convenable par rapport aux fenêtres d'observation (soulignons que l'électrode est au contact des fenêtres de manière à éviter les effets de flexion de la longue tige à laquelle elle est fixée).

On place alors le séparateur sur l'électrode A et on amène l'électrode B au contact. On scelle alors B en position, on retire le séparateur par D et on scelle la coupelle D. Pour retirer le séparateur coincé entre les électrodes lors du refroidissement, on chauffe modérément la partie centrale du tube et le séparateur se détache. Le parallélisme des électrodes n'était pas parfait : dans le cas d'un de nos tubes

où la séparation moyenne était 4,10 mm, les écarts extrêmes à cette moyenne à une distance de 10 mm du centre étaient $\pm$ 0,10 mm. La mesure des distances était faite au microscope comparateur.

La difficulté de l'expérience consiste à produire un fort champ électrique permanent dans un espace où l'on veut également établir un champ de haute fréquence intense. Les plaques du condensateur entre lesquelles règne le champ électrique ne doivent pas être conductrices en haute fréquence, mais doivent cependant conduire les charges. Elles sont constituées de pyrex recouvert d'une couche mince d'un semi-conducteur. Ces couches sont obtenues par pulvérisation d'un mélange de 99 p. 100 de chlorure stannique et de 1 p. 100 de pentachlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Lorsque le liquide est projeté en fines gouttes sur du verre porté à la température de 600° C, ces chlorures se décomposent en sous-oxydes qui forment sur le verre un dépôt transparent, très solide et adhérent, conducteur de l'électricité avec une résistance qui peut descendre à une dizaine d'ohms/cm (31). Ces dépôts ne résistent pas à l'attaque par la vapeur de métaux alcalins et de telles électrodes ne pourraient être employées pour l'étude de leur effet Stark.

Pour construire les électrodes, après de nombreux essais, nous nous sommes arrêtés à la méthode, dont la figure 8 illustre les étapes.

La qualité principale de ce type d'électrodes est la propreté des surfaces après étuvage soigné Les pertes diélectriques n'amenaient de dégazage gênant qu'à la fréquence de 380 Mc/sec et sous une puissance du champ de radiofréquence de 120 W : dans ces conditions elles suffisaient en effet à porter les électrodes au rouge sombre. A 150 Mc/sec, au contraire, les pertes diélectriques étaient insignifiantes même lorsque notre émetteur débitait sa puissance maximum. Par ailleurs, des centaines de décharges sous des tensions qui atteignaient 50 kV en présence de champs oscillants de 100 W dans des conditions telles que la vapeur de mercure s'illuminait parfois après la décharge, n'ont jamais provoqué de dégazage.

Les décharges sont fréquentes dans nos expériences ; après claquage les mesures pouvaient en général continuer sans interruption. Cependant, parfois, en particulier si des écailles de verre avaient été arrachées lors de la décharge, l'intensité de la résonance optique et le taux de polarisation de la raie émise étaient profondément modifiés. Les mesures étaient alors impossibles. Il est alors nécessaire de procéder à un nouveau remplissage du tube.

**Mercure.** — Des ajutages $\alpha$ et $\beta$ permettent le remplissage du tube : $\alpha$ est relié à la pompe et $\beta$ à la réserve de mercure (fig. 7). Le tube est scellé après étuvage à 450° C pendant plusieurs heures, sous vide. L'usage des tubes scellés est nécessaire lorsque le tube est rempli d'iso-

topes enrichis. La masse d'isotope utilisée pour remplir le tube varie entre quelques dizaines et quelques centaines de microgrammes.

Les isotopes que nous avons utilisés pour remplir le tube Stark provenaient de l'U. S. Atomic Energy Commission. Les concentrations isotopiques des divers échantillons sont présentées dans le tableau I.

TABLEAU I

*Concentration isotopique des mélanges de mercure utilisés.*

| Nombre de masse | Concentration p. 100 Mercure naturel | Concentration p. 100 Mélange n° 2 | Concentration p. 100 Mélange n° 3 |
|---|---|---|---|
| 196 | 0,15 | 0,030 ± 0,003 | 0,03 |
| 198 | 10,1 | 7,93 ± 0,06 | 1,4 ± 0,1 |
| 199 | 17,0 | 73,09 ± 0,06 | 2,7 ± 0,1 |
| 200 | 23,3 | 11,37 ± 0,03 | 5,6 ± 0,1 |
| 201 | 13,2 | 2,36 ± 0,02 | 71,8 ± 0,3 |
| 202 | 29,6 | 4,25 ± 0,03 | 17,3 ± 0,2 |
| 204 | 6,7 | 0,097 ± 0,014 | 1,2 ± 0,1 |

Les résonances des isotopes pairs, de $Hg^{199}$ et les résonances $F = 3/2$ de $Hg^{201}$ sont visibles sur le mercure naturel. Cependant seules les résonances des isotopes pairs ont été étudiées en détail sur le mercure naturel. Le mélange n° 2 a servi à la mesure de l'effet Stark de $Hg^{199}$ ; le mélange n° 3 à la mesure de l'effet Stark de $Hg^{201}$ et à l'étude de la forme des raies de résonance des isotopes pairs.

Le réservoir où se trouve la goutte de mercure est maintenu sans interruption dans l'air liquide. Au moment des expériences l'air liquide est remplacé par de la glace fondante puisque presque toujours nous avons travaillé à la pression de vapeur saturante de mercure correspondant à la température de 0° C. Cependant nous avons, dans une série d'expériences, choisi d'autres températures fixes. Le tube en U plonge alors dans le pétrole. Un thermomètre à contact variable placé près du réservoir de pétrole commande l'arrivée d'un jet d'air refroidi par barbotement dans l'azote liquide. Nous avons ainsi établi différents points fixes de température de — 36° C jusqu'à + 18° C avec des variations de 0°2 C sur des périodes de plusieurs heures. Les mesures sont aussi faciles qu'à la température de 0° C.

**Champ magnétique.** — L'axe du champ magnétique directeur $H_z$ est placé parallèlement au champ électrique $E_z$. Le champ $H_z$ est créé par une paire de bobines de Helmholtz refroidies par eau qui développent

un champ de 1 200 œrsteds pour une intensité de courant magnétisant de 60 A. Le diamètre moyen des bobines est de 25 cm ; elles sont alimentées par des batteries au plomb. La mesure de l'intensité se fait au moyen d'un potentiomètre Leeds-Northrup de type K2. Le shunt est maintenu à la température de la glace fondante. La précision relative de ces mesures est du dix millième. Pour placer les bobines en position d'Helmholtz des cartes du champ magnétique en fonction de l'écartement des bobines ont été systématiquement dressées au moyen de la résonance de protons par la méthode de Purcell, à la fréquence de 424 kc/sec qui correspond à peu près à un champ résonant de 100 œrsteds, valeur proche de celle de $H_z$ dans la plupart de nos mesures. La résonance a été obtenue avec une solution de nitrate ferrique et avec un échantillon d'huile nujol de 2 cm³ environ. La largeur de raie est imposée par le temps de relaxation. A la position de meilleure homogénéité, assez difficile à déterminer, les irrégularités du champ magnétique sont inférieures à $5 \cdot 10^{-4}$ sur une distance de 3 cm parallèlement et perpendiculairement à l'axe au voisinage du centre des bobines. Nous n'avons pas effectué de mesures absolues du champ puisque le rapport gyromagnétique du niveau $6^3P_1$ du mercure a été mesuré par Brossel avec une précision égale à la nôtre ; il suffit d'étalonner les mesures de courant magnétisant avec les résonances magnétiques elles-mêmes à diverses fréquences. Dans toutes nos expériences de résonance magnétique c'est le champ magnétique qui varie et la fréquence du champ de haute fréquence est fixe.

**Champ électrique.** — Pour créer le champ électrique $E_z$ parallèle à $H_z$ on applique aux électrodes une tension continue. Elle est obtenue depuis la tension secteur 120 V 50 p/sec stabilisée par un transformateur à fer saturé, au moyen d'un transformateur élévateur de rapport mille. Les deux phases sont redressées par diodes dans un montage symétrique avec point milieu à la masse. Le circuit secondaire débite constamment un courant de quelques microampères dans une résistance de 1 000 mégohms. La tension aux bornes de cette résistance après filtrage par résistances et capacités est appliquée aux électrodes du tube Stark dont l'une est ainsi portée à un potentiel positif et l'autre à un potentiel négatif par rapport à la masse. La constante de temps du circuit est de l'ordre de 3 minutes, ce qui suffit à supprimer les variations rapides de tension. Un autotransformateur inséré entre le transformateur à fer saturé et le transformateur élévateur permet de fixer la valeur de $E_z$. Sans autre régulation, la stabilité de la tension appliquée était certainement au moins de l'ordre de 1/200 comme l'ont montré d'une part les mesures à l'électromètre, d'autre part le fait que la largeur des raies de résonance magnétique ne dépendait pas du champ électrique.

Le voltage maximum que ce montage a permis d'établir était

oo kV, mais le voltage effectivement utilisé pour des mesures d'effet Stark n'a pas dépassé 50 kV, parce que la mauvaise qualité géométrique et électrostatique des électrodes (pointes de nickel) empêchait e maintien de hautes tensions.

La tension électrique à chacune des deux bornes était repérée au noyen d'un voltmètre à lampes Férisol muni d'un diviseur de tension, qui permet des mesures à 1 p. 100. L'appareil a été étalonné avec un électromètre absolu type Hadges prêté par M. Pauthenier dont la précision est de 1/500.

On ne peut pas mesurer le champ entre électrodes, c'est pourquoi nous avons construit des tubes dont la distance entre électrodes était différente : de 4 mm, 7 mm, 10 mm et mesuré l'effet Stark des isotopes pairs pour chacune de ces valeurs afin de nous assurer de la cohérence de nos mesures. Les résultats ont été parfaitement concordants.

**Champ de radiofréquence.** — Le champ magnétique de radio-fréquence $H_1$, destiné à induire des transitions dipolaires magnétiques, était établi à angle droit de $H_z$ par deux bobines formant approximativement une combinaison Helmholtz. Chacune était faite avec du tube de cuivre de diamètre 4-6 mm refroidi par eau, le diamètre de la bobine étant d'environ 4,5 cm. Au-dessus de 100 Mc/sec, chaque bobine ne comporte qu'un seul tour. Aux basses fréquences, on utilise des bobines faites de plusieurs tours de fil (3 tours à 30 Mc/sec). Les bobines étaient montées en parallèle et un condensateur réglable, refroidi par un jet d'air, permet d'accorder le circuit à la fréquence excitatrice. La fréquence d'accord peut certainement atteindre 500 Mc/sec à condition de soigner la fabrication et la géométrie des boucles. A cause de la présence du piège à lumière, les bobines sont soudées en position sur le tube Stark. Un transformateur haute fréquence ajusté à la position de couplage donnant la transmission maxima de puissance permet d'adapter l'impédance de la charge. Il est relié à l'émetteur par un câble coaxial. Un wattmètre directionnel type Micromatch qui permet de mesurer la puissance transmise et la puissance réfléchie est absolument nécessaire pour l'adaptation de l'impédance des circuits. On règle l'accord de la charge au minimum de puissance réfléchie et l'accord du circuit plaque de l'émetteur au maximum de puissance transmise. Il est possible d'abaisser la puissance réfléchie au-dessous de 5 W pour une puissance transmise de 150 W.

Les fréquences utilisées ont varié de 29 Mc/sec à 380 Mc/sec. L'émetteur était un oscillateur contrôlé par quartz. Jusqu'à 150 Mc/sec, nous disposions d'une chaîne multiplicatrice (par 18) suivie d'un

amplificateur débitant une puissance de 100 W. Au-dessus, dans une gamme variant de 220 à 380 Mc/sec, nous avons employé un émetteur (piloté par quartz, chaîne multiplicatrice par 36) qui pouvait débiter jusqu'à 180 W.

Pour mesurer le champ $H_1$ en valeur relative, un circuit résonant à la fréquence utilisée est placé non loin des boucles, à l'intérieur des bobines qui créent le champ $H_z$. La tension induite à l'intérieur de ce circuit, proportionnelle à $H_1$, est mesurée avec un voltmètre de crête. On peut ainsi mesurer $H_1$ à 1/100 près et le maintenir constant pendant la durée d'une mesure en agissant s'il est nécessaire sur la tension plaque de l'émetteur. La linéarité de réponse a été contrôlée au wattmètre directionnel.

**Détection optique.** — Les champs $H_z$ et $E_z$ parallèles sont suivant les conventions de la figure 2, parallèles à $Oz$.

Le prisme polariseur a permis de polariser la lumière excitatrice avec son vecteur électrique parallèle au champ $H_z$, c'est-à-dire à $Oz$ (excitation $\pi$) ou à angle droit, c'est-à-dire parallèlement à $Oy$ (excitation à la fois $\sigma^+$ et $\sigma^-$). La lumière réémise est observée perpendiculairement aux champs $H_z$ et $E_z$ dans les deux directions opposées $Oy$ et $Oy'$. Dans chacune des deux directions, le faisceau lumineux passe à travers un prisme de Glazebrook et une lentille de quartz et tombe sur un photomultiplicateur IP28. Dans une des directions, le vecteur électrique de la lumière transmise par le prisme est parallèle à $H_z$ ; la lumière observée est la composante $\pi$. Dans l'autre, le vecteur transmis est perpendiculaire à $H_z$ ; la lumière observée correspond à la composante $\sigma$.

Les courants anodiques des deux photomultiplicateurs sont opposés l'un à l'autre dans un pont de résistance classique (9) et leur différence est mesurée au galvanomètre. Les résistances d'anode sont ajustées de sorte que le même courant passe dans le galvanomètre pour un éclairement nul et pour un éclairement total du tube Stark, et le spot placé au zéro loin de la résonance magnétique Les fluctuations de la source sont ainsi fortement réduites, mais non complètement supprimées (Le courant d'obscurité n'est pas négligeable par rapport au signal). Lorsque la résonance magnétique a lieu par suite du balayage en champ magnétique, $I_\sigma$ augmente et $I_\pi$ diminue, la déviation du galvanomètre donne un changement d'intensité $\Delta I$ en fonction du champ magnétique. Ce sont ces courbes de résonance $\Delta I = f(H_z)$ que nous étudierons.

Des galvanomètres de sensibilité $2 \cdot 10^{-11}$ et $1 \cdot 10^{-11}$ A/mm à 1 m placés à 5 m de l'échelle de lecture, respectivement de période 15 et 44 sec, ont été utilisés.

## CHAPITRE III

## Etude théorique et expérimentale de la forme des raies de résonance.

**Position du problème.** — La quantité $\Delta I$ que nous mesurons dans nos expériences est liée à la polarisation de la raie de résonance, en fonction du champ $H_z$, en présence d'une perturbation de haute fréquence $H_1$, de pulsation $\Omega$ ; c'est une quantité liée à la population des sous-niveaux $| m >$ de l'état excité. Le problème que nous nous posons est donc de calculer cette population pour chaque valeur de $H_z$ (ou de $\Omega$). C'est le problème de la réorientation par un champ de haute fréquence d'un moment magnétique dans un champ magnétique extérieur $H_z$.

Reproduisons brièvement le raisonnement employé par Brossel (4) (5). Soit un moment cinétique F dans l'état excité $| F, m >$ à l'instant o. Désignons par : $P(F, m, m', t)$ la probabilité de trouver le système F dans l'état $| F, m' >$ à l'instant $t$ sous l'effet de la perturbation $H_1$.

Soient : $\frac{1}{\Gamma} = T_e$ la durée de vie des sous-niveaux Zeeman, la même pour tous les sous-niveaux du même état excité ;

$N_{m'}$ (ou $N_m$) le nombre d'atomes du niveau $m'$ (ou $m$) après un temps d'excitation optique infini ;

$n$ le nombre de quanta optiques absorbés et émis par seconde à l'état stationnaire. La vitesse d'excitation $n$ se déduit de la condition de régime stationnaire :

$$n = \Sigma\Gamma . N_m .$$

$N_m$ dépend des probabilités de transition optique, de l'intensité de la lumière excitatrice et (le cas échéant) de la population des différents sous-niveaux de l'état fondamental. Pendant l'intervalle de temps $dt$, à l'instant $-t$, $ndt$ atomes sont excités optiquement au niveau $| F, m >$. Après le temps $t$, c'est-à-dire à l'instant o, leur nombre est réduit par émission spontanée à :

$$ndt\mathrm{e}^{-t\Gamma}.$$

Pendant ce temps ils étaient soumis au champ de radiofréquence et le nombre total d'atomes transférés à $| F, m' >$ est donc :

$$dN_{m'} = ndt\mathrm{e}^{-\Gamma t}P(F, m, m', t).$$

Après un temps long d'excitation optique :

$$N_{m'} = N_m\Gamma \int_0^\infty P(F, m, m', t)\mathrm{e}^{-\Gamma t}dt. \qquad (3.1)$$

L'intégration de l'équation (3.1) fournit les changements de population provoqués par le champ haute fréquence, donc la forme même de la courbe de résonance. Il nous suffit de calculer la quantité P(F, $m$, $m'$, $t$) dans les différents cas qui nous intéressent. Le raisonnement précédent suppose qu'aucune perturbation autre que $H_1$ n'agit sur l'atome durant le processus de résonance optique.

**Forme des raies de résonance dans le cas des isotopes pairs dans un champ magnétique $H_z$. —**

*a*) Résultats obtenus par Brossel. — Nous nous trouvons ici dans le cas de la figure 3*a*. Les niveaux énergétiques de l'état excité entre lesquels nous étudions des transitions sont exactement équidistants et le champ de radiofréquence $H_1$ provoque des transitions de $| F, m >$ à tous les autres $| F, m' >$, $| F, m'' >$....... La probabilité de transition est alors donnée par une formule de Majorana (23) :

$$\left.\begin{aligned} P(F, m_F, m'_{F'}, t) = & \left(\cos\frac{\alpha}{2}\right)^{4F} (F+m)!(F+m')!(F-m)!(F-m')! \\ & \times \left[\sum_0^{2F} \frac{(-)^n (\tan \alpha/2)^{2n-m+m'}}{n!(n-m+m')!(F+m-n')!(F-m'-n)!}\right]^2 \end{aligned}\right\} \quad (3.2)$$

avec :

$$\left.\begin{aligned} \sin^2\frac{\alpha}{2} & = P\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{-1}{2}, t\right) \\ & = \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2 + (\Omega - \Omega_0)^2} \sin^2 \cdot 1/2\sqrt{(\gamma H_1)^2 + (\Omega - \Omega_0)^2} \, . \, t \end{aligned}\right\} \quad (3\ 3)$$

$\Omega$ est la vitesse angulaire du champ tournant $H_1$.

$$\Omega_0 = \gamma H_z = g_F \frac{e}{2mc} H_z \quad (3.4)$$

où $\gamma$ est le rapport gyromagnétique exprimé en fonction des constantes universelles et du facteur de Landé $g_F$ (12). Pour les isotopes pairs $g_F = 3/2$ et on trouve $\Omega_0 = 2{,}10$ Mc/sec par gauss. Pour les isotopes impairs, voir le tableau II, p. 36.

Intégrant l'équation (3.1) dans ce cas on obtient l'équation donnant la forme de raie, que nous appellerons forme de Majorana-Brossel :

$$y = \frac{1}{T_e} \int_0^\infty e^{-\Gamma t} \sin^2\frac{\alpha}{2} \cos^2\frac{\alpha}{2} \, dt \quad (3\ 5)$$

$$= I_0(\gamma H_1)^2 \frac{(\gamma H_1)^2 + \Gamma^2 + 4\omega^2}{[\Gamma^2 + 4(\omega^2 + \gamma^2 H_1^2)][\Gamma^2 + \omega^2 + \gamma^2 H_1^2]} \quad (3.6)$$

où $\omega = \Omega - \Omega_0$.

$H_1$ = amplitude du champ haute fréquence exprimée en gauss.

D'où les conséquences suivantes, toutes parfaitement vérifiées par l'expérience :

1) La courbe de résonance est une courbe en cloche si $\gamma H_1 < \Gamma/\sqrt{8}$. Au-dessus de cette valeur la raie est renversée et deux maxima symétriques apparaissent. Pour des valeurs très grandes de $\gamma H_1$, ils sont distants de $\gamma H_1\sqrt{2}$.

2) A résonance, c'est-à-dire pour $\omega = 0$ :

$$y_z = I_0(\gamma H_1)^2 \frac{1}{\Gamma^2 + 4(\gamma H_1)^2} \quad (3.7)$$

la quantité $Z = \frac{(\gamma H_1)^2}{y_z}$ est une fonction linéaire de $(\gamma H_1)^2$ (3.8).

3) La largeur de la raie (largeur $\Delta\omega$ où l'amplitude est moitié de l'amplitude à résonance) est donnée par la formule approchée, valable pour $\gamma H_1 < \Gamma$ :

$$(\Delta\omega)^2 = 4\Gamma^2\left[1 + 5{,}8\left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right)^2\right]. \quad (3.9)$$

4) Si donc on extrapole les valeurs de $\Delta\omega$ pour $\gamma H_1$ nul, on peut mesurer $\Gamma$, c'est-à-dire la durée de vie du niveau sans faire de mesures absolues du champ de radiofréquence.

Brossel a tracé des réseaux de courbes de résonance pour différentes valeurs de $\gamma H_1$. Nous appellerons ces réseaux des « réseaux Zeeman ». L'équation (3.6) représente parfaitement ses résultats. La valeur de la durée de vie du niveau $6^3P_1$ qu'il déduit de ses mesures effectuées à la température de 0° C est :

$$T_e = 1/\Gamma = 1{,}55 \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Cette valeur est plus longue de près de 40 p. 100 que la valeur de la durée de vie mesurée par les méthodes conventionnelles de l'optique. La raison de cette différence n'était pas comprise.

La conclusion que l'on peut tirer de ces mesures est que les résultats expérimentaux peuvent se représenter complètement en fonction d'une constante $T_e$ ayant la valeur précédente.

*b*) Observations nouvelles. — Nous avons repris les expériences de Brossel à une fréquence très voisine de celle où il avait opéré (144 Mc/sec) et l'étude quantitative de la forme des réseaux Zeeman que nous avons obtenus nous a permis de confirmer complètement ses résultats, c'est-à-dire que l'équation (3.6) représente nos résultats avec une très bonne approximation. Mais la valeur numérique de la constante $T_e$ que nous étions conduits à admettre diffère notablement de la valeur précédente. Il devenait évident que la grandeur $T_e$ que nous mesurons par cette méthode à 0° C et que nous avions interprétée jusqu'à présent comme la durée de vie du niveau $6^3P_1$ *ne représente pas en fait cette quantité*.

Une étude de la grandeur $T_e$ à des températures différentes devait

confirmer ce fait. Nous avons ainsi opéré à des pressions de vapeur saturante de mercure différentes et en traçant pour chaque température plusieurs réseaux Zeeman.

Nous nous attendions à ce que les raies s'élargissent lorsque la pression de vapeur augmente puisque les collisions sont alors plus nombreuses. On sait en effet qu'en spectroscopie optique les collisions sont considérées comme une cause d'élargissement des raies spectrales. D'après la théorie de H. A. Lorentz (21), chaque collision subie par un atome optiquement excité perturbe la phase de l'émission lumineuse et les chocs abrègent ainsi la durée de cohérence de l'onde électromagnétique émise. Dans la formule donnant la largeur naturelle des raies, la durée de vie est à remplacer par la durée entre deux chocs lorsque celle-ci est plus courte.

Or, l'effet que nous observons est en sens contraire :

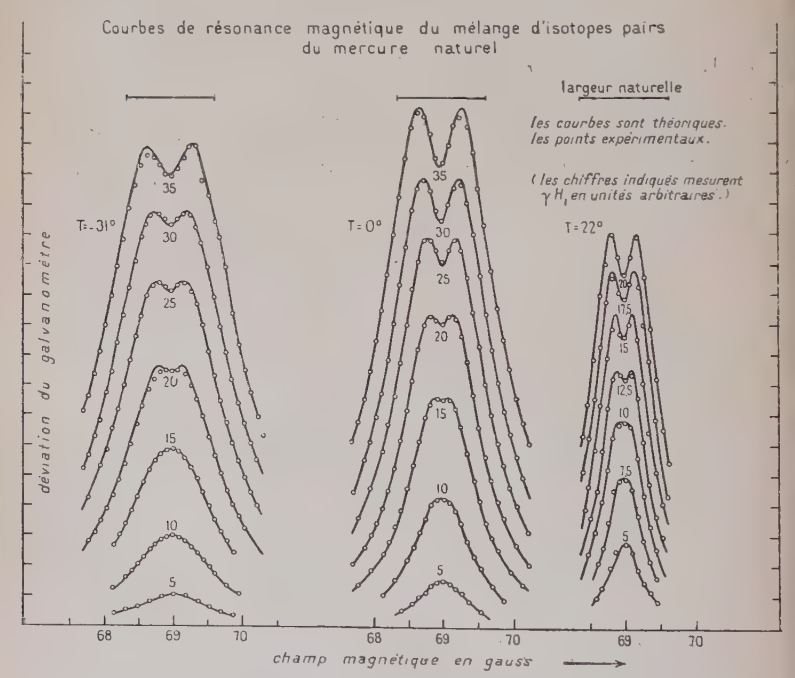



Fig. 9. — Réseaux de courbes Zeeman à 3 températures différentes : — 31° C, 0° C et + 22° C

*Les raies de résonance magnétique s'élargissent* lorsque la *température* de la goutte de mercure *baisse*. A + 20° C elles sont environ 3 fois plus fines qu'à — 30° C.

Cependant les formules (3.6) de Majorana-Brossel continuent à représenter correctement les résultats tout au moins dans la zone de pression de vapeur où nous avons opéré. Entre — 36° C et + 22° C nous avons calculé plusieurs réseaux et dans aucun cas nous n'avons pu relever d'écart qui ne soit justifié par les conditions de l'expérience ; aucune différence systématique, dans un sens ou dans l'autre, n'est apparue. Les réseaux expérimentaux à une température donnée $\theta$ sont représentés par la formule (3.6) à condition de prendre pour paramètre $T_e$ un nombre $T_e(\theta)$ variable avec la température. La figure 9 montre trois réseaux obtenus aux températures de — 31° C, 0° C et + 22° C.

Les résultats précédents semblent pouvoir s'interpréter en négligeant le rôle des collisions dans la détermination de la largeur des raies de résonance magnétique mais en tenant compte du *phénomène de diffusion multiple*. Il est connu qu'aux températures où nous opérons, ce phénomène a une importance très appréciable et les temps d'emprisonnement de la raie de résonance mesurés par Garrett (13) sont très voisins des valeurs de $T_e$ que nous obtenons et varient de façon semblable avec la température.

Il faut ici distinguer deux types de diffusion multiple : la diffusion *cohérente* et la diffusion *incohérente*. Pour définir ce que nous entendons par là, le plus simple est d'envisager le cas de la diffusion double : le photon incident, venant de la source est absorbé par l'atome A, réémis après un temps $\tau$ égal à la durée de vie, absorbé par l'atome B, réémis de nouveau et détecté par l'observateur (le temps d'emprisonnement est alors de l'ordre de $2\tau$).

En présence d'une perturbation dépendant du temps la fonction d'onde de l'atome A (dans le cas d'un isotope pair du mercure) est, à l'instant $t$ après absorption du photon initial :

$$\psi^a(t) = C_1(t)\psi_1^a + C_0(t)\psi_0^a + C_{-1}(t)\psi_{-1}^a.$$

$\psi_1^a$, $\psi_0^a$, $\psi_{-1}^a$ étant les états propres de l'atome A. Pour décrire l'évolution de l'atome B, on peut écrire une équation analogue. Quand il faut écrire les conditions initiales (c'est-à-dire la forme que prend la fonction d'onde $\psi^b$ à l'instant qui suit immédiatement l'absorption du photon par l'atome B) on peut envisager deux cas :

*a*) $\psi^b$ est un état propre pur de l'atome B. Dans ce cas-là, nous dirons que la diffusion est incohérente. On peut considérer que les processus A et B sont distincts et indépendants. C'est le cas par exemple où les atomes A et B étant différents (isotopes différents) une coïncidence accidentelle fait qu'une fréquence propre de A coïncide avec une seule fréquence propre de B, grâce, par exemple à l'effet Doppler dans le mouvement relatif de ces deux atomes.

Dans le cas où les atomes A et B sont identiques et qu'ils ne se trouvent pas en mouvement relatif, toutes leurs fréquences propres coïncident : l'hypothèse de la diffusion incohérente consiste alors à considérer

que l'atome B est excité par trois sortes de lumière $\sigma^+$, $\pi$ et $\sigma^-$ émises par la source A avec les intensités respectives $|C_1(t)|^2$, $|C_0(t)|^2$, $|C_{-1}(t)|^2$ et à considérer les deux processus comme complètement indépendants.

Au cours d'une résonance magnétique sur l'atome A, si les atomes A et B sont des isotopes différents, l'atome B n'intervient pas, il réfléchit fidèlement les changements de polarisation qu'il reçoit. Si, au contraire, les atomes A et B sont identiques, l'observateur voit la résonance de l'atome B éclairé par l'atome A, c'est-à-dire éclairé par une lumière qui est d'autant plus dépolarisée que l'on se trouve plus près de la résonance. Dans l'*hypothèse de la diffusion incohérente* par atomes identiques le signal de résonance magnétique émis par B est donc d'autant plus petit par rapport au signal que B devrait émettre que l'on se trouve plus près de la condition de résonance. La résonance est donc plus large qu'elle ne devrait être dans cette hypothèse. *Ainsi, en aucun cas la largeur de la raie de résonance magnétique observée ne peut être inférieure à la largeur naturelle* et la raie est d'autant plus large que la diffusion multiple est plus importante. Ceci est contraire aux observations.

*b*) $\psi^b(t_0)$ est de la forme :

$$\psi_b(t_0) = \sum_i C'_i \psi_i^b$$

dans le cas de 2 atomes identiques (isotopes pairs de Hg par exemple) :

$$\psi^b(t_0) = C'_1\psi_1^b + C'_0\psi_0^b + C'_{-1}\psi_{-1}^b$$

où $C'_1$, $C_0$, $C'_{-1}$ ont des grandeurs et des phases relatives déterminées par $C_1(t)$, $C_0(t)$, $C_{-1}(t)$ en tenant compte par exemple de la position relative des atomes A et B dans le champ $H_z$.

Nous disons alors que la *diffusion est cohérente*. Il faut envisager en quelque sorte que l'atome B est éclairé par un mélange cohérent de photons venant de A.

Un exemple connu d'un tel cas est celui où l'on excite un atome dans un champ magnétique très faible par de la lumière linéaire vibrant perpendiculairement au champ $H_z$ (excitation cohérente en $\sigma^+$ et $\sigma^-$).

Montrons dans un cas particulier que la diffusion cohérente conduit à un affinement de la raie de résonance magnétique : Cas où $C'_1 = C_1$, $C'_0 = C_0$, $C'_{-1} = C_{-1}$, où les atomes A et B échangent en quelque sorte leurs fonctions d'onde. A partir de l'instant $t_0$ l'évolution de la fonction d'onde $\psi^b$ aux instants $t'$ ultérieurs sera identique à ce qu'aurait été l'évolution de la fonction d'onde $\psi^a$ si le photon n'avait jamais quitté l'atome A. Mais, il est clair que $t + t'$ peut maintenant s'étendre sur un intervalle $2T_e$. Tout se passe comme si l'on observait la résonance magnétique avec un atome A, dont la durée de vie serait double. La raie de résonance magnétique est, dans ce cas, deux fois plus fine. La

diffusion cohérente peut donc conduire à des affinements sensibles quand on élève la densité de vapeur.

En pratique, on observe la superposition dans des proportions difficiles à évaluer de diffusion simple, double cohérente, etc., et de diffusion incohérente (entre isotopes différents par exemple). Il s'ensuit que les temps d'emprisonnement mesurés par les méthodes directes (Holstein et collaborateurs (19)) doivent être plus longs que ceux ($T_e$) que l'on peut déduire des mesures de résonance magnétique. Cela semble bien être le cas.

Le processus de diffusion cohérente a été analysé il y a longtemps déjà par V. Weisskopf (30) qui a donné la justification théorique des faits que nous rappelons plus haut. Plus récemment R. H. Dicke (11) a envisagé une situation analogue dans sa définition « des états superradiants ».

Le fait que les collisions entre atomes de mercure ne jouent aucun rôle dans la détermination de $T_e$, aux densités de vapeur où nous opérons, résulte de nos mesures. Dans le cas des isotopes pairs du mercure naturel le $T_e$ de chaque isotope ne dépend que de sa concentration isotopique.

Des mesures, sur une lampe de résonance remplie de mercure naturel, de la durée de vie des différents isotopes pairs en fonction de la température en éclairant la cuve avec des lampes à mercure naturel puis à isotopes séparés $Hg^{198}$ (17) et $Hg^{202}$ sont représentées sur la figure 10 [en ordonnées $T_e$, en abscisses log N, logarithme du nombre d'atomes de mercure par centimètre cube]. Les courbes de variation de $T_e$ en fonction du logarithme du nombre total d'atomes/cm³ se déduisent l'une de l'autre par une translation le long de l'axe des températures de façon à amener les concentrations isotopiques en coïncidence. C'est ce qui explique les résultats de Mrozowski (24) qui par une mesure optique directe de $T_e$ avait trouvé des valeurs différentes pour les différents isotopes. Il nous semble donc que nous avons démontré que la diffusion multiple de la lumière de résonance est un processus cohérent tout au moins en majeure partie.

Un résultat accessoire de ces expériences est une nouvelle détermination de la durée de vie du niveau $6^3P_1$ du mercure. En effet on voit sur les courbes de la figure 10 qu'à basse température la durée de vie apparente $T_e$ ne varie plus. Elle doit être alors égale — sauf phénomène imprévu — à la durée de vie réelle puisque la diffusion multiple est alors négligeable. On trouve la valeur :

$$T_e = 1,19 . 10^{-7} \text{ sec.}$$

Brossel avait mesuré $T_e$ sur le niveau $F = 3/2$ de $Hg^{199}$ et sur le niveau $F = 3/2$ de $Hg^{201}$. Il avait trouvé très sensiblement la même valeur que pour les isotopes pairs avec des échantillons contenant des

concentrations de ces isotopes voisines de 60 p. 100. Nous avons repris la mesure avec des échantillons enrichis à 72 p. 100 et nous avons confirmé son résultat. Par une coïncidence malheureuse, il se trouve que pour les niveaux envisagés aux concentrations isotopiques précédentes, $T^e$ est très sensiblement le même pour $Hg^{201}$ et $Hg^{199}$ que $T_e$

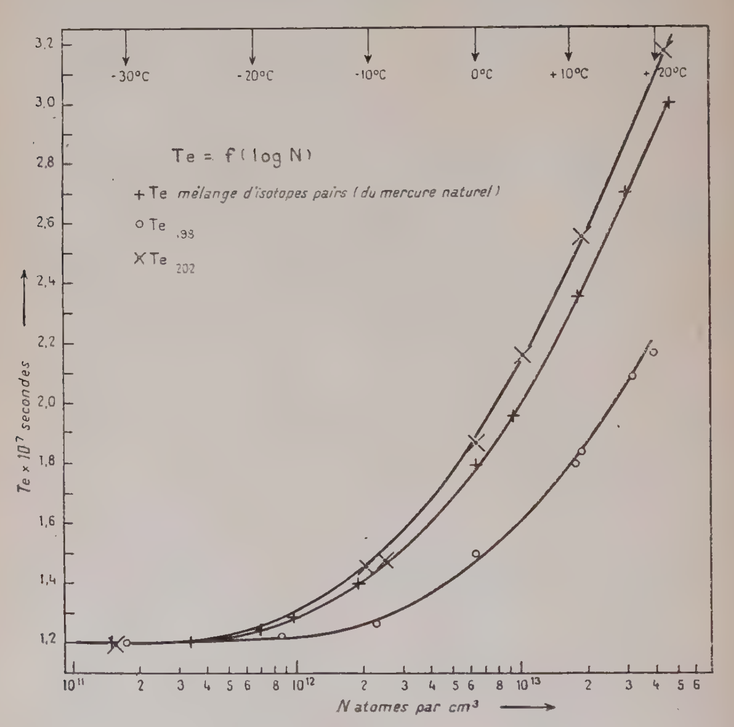



Fig. 10. — Durée de cohérence $T_e$ en fonction de la densité de vapeur des atomes absorbants.

pour l'ensemble des isotopes pairs mesuré sur le mercure naturel en « broad line » excitation.

**Théorie de la forme des raies de résonance des isotopes pairs dans des champs magnétique et électrique parallèles superposés.** — Nous avons vu au chapitre premier sur la figure 3*c* que l'addition de l'effet d'un champ électrique $E_z$ à la figure de décomposition Zeeman, modifie la position des niveaux. Les résonances $(m = 0 \rightarrow m = +1)$ et $(m = 0 \rightarrow m = -1)$ étaient confondues en champ électrique nul. En présence d'un champ électrique les niveaux ne sont plus équidistants et

es deux résonances sont distinctes. Le champ électrique dédouble les résonances du type Majorana.

Comme la séparation des résonances est de l'ordre de grandeur de la durée de vie et de l'effet d'élargissement par le champ haute fréquence, une solution rigoureuse est indispensable.

Le problème à résoudre est donc de calculer la probabilité $P(m, m', t)$, dans le cas de 3 niveaux non équidistants d'énergie $E_m$. Nous avons appliqué une méthode inspirée par le calcul général de Besset, Horowitz, Messiah et Winter (3).

La fonction d'onde $\psi(t)$ du système à 3 niveaux peut s'écrire :

$$\psi = \psi_1 a_1(t) + \psi_2 a_2(t) + \psi_3 a_3(t) \tag{3.10}$$

où les $\psi_i$ sont les fonctions propres des 3 niveaux.

Les $a_i$ sont les composantes d'un vecteur $|\vec{a}>$ dont on se donne la position au temps $t = 0$ où la perturbation s'établit.

$a_i a_i^*$ est la population du niveau $i$.

Nous allons calculer l'évolution de $|\vec{a}>$ gouvernée par l'équation de Schrödinger :

$$i\frac{d\vec{a}}{dt} = \mathrm{H}\vec{a} \tag{3.11}$$

(on a posé $\hbar = 1$).

Le système est soumis à une perturbation électromagnétique de haute fréquence $\vec{\mathcal{H}}_1$. Le hamiltonien H de l'équation (3.11) s'écrit :

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + \gamma\vec{\mathrm{J}}.\vec{\mathcal{H}}_1 \tag{3.12}$$

où $\mathrm{H}_0$ est le hamiltonien du système atomique lorsque $\vec{\mathcal{H}}_1$ est nul.

$\gamma$ est le rapport gyromagnétique du niveau considéré.

Les bobines qui servent à créer cette perturbation engendrent en fait un champ de haute fréquence *linéaire* d'amplitude $2\mathrm{H}_1$, de pulsation $\Omega$, qui est la somme de deux vibrations circulaires tournant en sens inverse d'amplitude $\mathrm{H}_1$, dont on prend la composante sur $Ox$ et qu'on peut écrire $2\mathrm{H}_1 \cos \Omega t$. Seule, une des deux composantes circulaires provoquera les transitions.

Avec les notations usuelles, le hamiltonien perturbateur s'écrit :

$$\mathrm{H}_p = \gamma \mathrm{J}_x \mathrm{H}_x = \frac{\gamma}{2}(\mathrm{J}_+ + \mathrm{J}_-)\mathrm{H}_1(e^{i\Omega t} + e^{-i\Omega t}) \tag{3.13}$$

et, en séparant la composante tournante active de la composante inactive tournant en sens inverse, on trouve pour l'élément de matrice de la perturbation électromagnétique :

$$< \mathrm{H}_p > = < \mathrm{H}_0 > + \frac{\gamma}{2}\mathrm{H}_1 < \mathrm{J}_+ > e^{i\Omega t} + \frac{\gamma}{2}\mathrm{H}_1 e^{-i\Omega t} < \mathrm{J}_- >. \tag{3.14}$$

Un exemple d'éléments de matrice qui interviendront dans notre cas sera :

$$< 0 \mid H_p \mid 1 > = \frac{\gamma}{2} H_1 e^{i\Omega t} < 0 \mid J_+ \mid 1 > = \gamma H_1 e^{i\Omega t} \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (3.15)$$

Posons donc :

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma H_1. \quad (3.16)$$

Le système (3.11) s'écrit alors, avec les éléments de matrice (3.14) :

$$\left.\begin{aligned} i\frac{da_1}{dt} &= E_1 a_1 + Ae^{i\Omega t} a_2 \\ i\frac{da_2}{dt} &= Ae^{-i\Omega t} a_1 + E_2 a_2 + Ae^{i\Omega t} a_3 \\ i\frac{da_3}{dt} &= Ae^{-i\Omega t} a_2 + E_3 a_3 \end{aligned}\right\} \quad (3.17)$$

Remplaçant les $a_i$ par des $c_i$ qui ont la même signification à un facteur de phase près (transformation qui, physiquement, revient à un passage dans le référentiel (25) tournant autour de $H_z$ avec la vitesse angulaire Ω suivie d'un déplacement du zéro des $E_i$), le système devient :



Fig. 11. — Schéma de trois niveaux d'énergie non équidistants.

$$\left.\begin{aligned} i\frac{dc_1}{dt} &= [E_1 - E_2 + \Omega] c_1 + Ac_2 \\ i\frac{dc_2}{dt} &= Ac_1 + Ac_3 \\ i\frac{dc_3}{dt} &= Ac_2 + [E_3 - E_2 - \Omega] c_3 \end{aligned}\right\} \quad (3.18)$$

Posons :

$$\omega = \Omega - \frac{E_3 - E_1}{2}, \qquad \varepsilon = E_2 - \frac{E_1 + E_3}{2}$$

selon la figure 11.

$\varepsilon$ est le déplacement Stark.

Les solutions du système (3.14) sont de la forme :

$$c_i = \sum_{j=1,2,3} K_j e^{i\lambda_j t}, \tag{3.19}$$

où les $\lambda_j$ sont racines de l'équation séculaire :

$$\lambda^3 - 2\varepsilon\lambda^2 - \lambda(\omega^2 - \varepsilon^2 + 2A^2) + 2\varepsilon A^2 = 0. \tag{3.20}$$

Nous ne savons pas résoudre cette équation dans le cas général mais nous pouvons employer pour trouver la solution du problème que nous nous proposons les propriétés des fonctions symétriques de ses racines.

Pour déterminer les $K_j$, fixons les conditions à l'origine. En excitation $\pi$, au temps $t = 0$, nous prendrons la population du niveau $E_2$ égale à 1, celle des niveaux $E_3$ et $E_1$ égale à 0 :

$$c_1 = c_3 = 0, \qquad c_2 = 1. \tag{3.21}$$

D'où les $C_j$ :

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= A \sum_{1,2,3} \frac{\lambda_1 - \omega - \varepsilon}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)} e^{i\lambda_1 t} \\ c_2 &= -\sum_{1,2,3} \frac{(\lambda_1 + \omega - \varepsilon)(\lambda_1 - \omega - \varepsilon)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)} e^{i\lambda_1 t} \\ c_3 &= A \sum_{1,2,3} \frac{\lambda_1 + \omega - \varepsilon}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)} e^{i\lambda_1 t} \end{aligned}\right\} \tag{3.22}$$

Dans nos expériences nous mesurons à la fois le rayonnement provenant des états $m = \pm 1$ ; nous calculerons donc la quantité proportionnelle aux déviations $\Delta I$ :

$$P(t)[2 \rightarrow 1 ; 2 \rightarrow 3] = c_1 c_1^* + c_3 c_3^*. \tag{3.23}$$

Cette quantité est notre inconnue, la probabilité $P(m, m', t)$ que nous cherchons à calculer pour intégrer l'équation (3.1).

Les valeurs des $c_j$ nous permettent de la calculer ; portons-la dans l'équation (3.1) et intégrons suivant l'opération indiquée.

On trouve :

$$y = N_{m'} = 4A^2 \sum_{1,2} \frac{(\lambda_1 - \varepsilon)(\lambda_2 - \varepsilon) + \omega^2}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \frac{1}{\Gamma^2 + (\lambda_2 - \lambda_1)^2}. \tag{3.24}$$

On voit bien que $y$ ne dépend que de fonctions symétriques des racines de (3.20). Nous sommes ramenés à évaluer ces fonctions. On trouve après des calculs assez longs :

$$y = 4A^2 \frac{\Gamma^4 + \Gamma^2(\varepsilon^2 + 5\omega^2 + 4A^2) + 2[2\omega^2\varepsilon^2 + (\omega^2 + 2A^2)(2\omega^2 + A^2)]}{\Gamma^2[\Gamma^2 + \varepsilon^2 + 3(2A^2 + \omega^2)]^2 + 4[\omega^2(\omega^2 - \varepsilon^2)^2 + 2A^2\omega^2(3\omega^2 + 5\varepsilon^2) + A^4(\varepsilon^2 + 12\omega^2) + 8A^6]} \tag{3.25}$$

Cette formule donne la solution exacte de la forme de raie. Elle n'est pas obtenue par une méthode de perturbation. Elle est valable pour toute valeur de $\Gamma$, $\varepsilon$, A, $\omega$. En particulier si $\varepsilon = 0$, les trois niveaux sont équidistants et on retrouve bien la formule de Majorana-Brossel (3.6). Nous avons appelé courbes Zeeman les courbes correspondant à ce cas particulier $H_z \neq 0$, $E_z = 0$. Lorsque au contraire $\varepsilon$ sera différent de zéro ($H_z \neq 0$, $E_z \neq 0$) on appellera les courbes correspondantes « courbes Stark ».

Etudions maintenant la forme des courbes décrites par l'équation (3.25).

Ordonnée du centre de la raie. — Dans ce cas $\omega = 0$, l'équation séculaire présente les racines évidentes :

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &= \varepsilon \\ \lambda_2 &= 1/2(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + 8A^2}) \\ \lambda_3 &= 1/2(\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + 8A^2}) \end{aligned}\right\} \quad (3.26)$$

et sans calculer les fonctions symétriques, on trouve immédiatement en remplaçant A par sa valeur :

$$y_s = P(T_\varepsilon) = I_0 \frac{(\gamma H_1)^2}{4(\gamma H_1)^2 + \Gamma^2 + \varepsilon^2}. \quad (3.27)$$

C'est l'équation de l'ordonnée du point central. On voit que si $\varepsilon$ est proportionnel au carré du champ électrique $E_z$, c'est-à-dire si l'effet Stark est quadratique, l'inverse de cette ordonnée sera une fonction linéaire de la *puissance quatrième* du champ électrique. Rapprochons les équations (3.7) et (3.27). On voit que :

$$p = \frac{y_z}{y_s} = 1 + \frac{\varepsilon^2}{\Gamma^2 + 4(\gamma H_1)^2} \quad (3.28)$$

où $p$ est le rapport des ordonnées au centre des courbes de résonance Zeeman et Stark :

$$\lim_{(\gamma H_1) \to 0} p = 1 + \frac{\varepsilon^2}{\Gamma^2}. \quad (3.29)$$

*A priori* $\gamma H_1$ n'est connu qu'en valeur relative car on ne connaît pas la sensibilité absolue du détecteur de champ haute fréquence. Pour chaque courbe d'un réseau on ne connaît qu'une quantité proportionnelle à $\gamma H_1$, et $\gamma H_1$ est mesuré en unités arbitraires.

Donc si on trace $1/(p-1)$ en fonction de $\gamma H_1$, on doit trouver une droite dont l'ordonnée à l'origine vaut $(\Gamma/\varepsilon)^2$. On exprime le même fait en traçant les courbes :

$$\left.\begin{aligned} S &= \frac{(\gamma H_1)^2}{y_s} = 4(\gamma H_1)^2 + \Gamma^2 + \varepsilon^2 \\ Z &= \frac{(\gamma H_1)^2}{y_z} = 4(\gamma H_1)^2 + \Gamma^2 \end{aligned}\right\} \quad (3.30)$$

en fonction de $(\gamma H_1)^2$. Ce sont des droites parallèles; la différence de leur ordonnée à l'origine vaut $\varepsilon^2$ et permet de mesurer aussi le rapport $\Gamma/\varepsilon$.

LARGEUR DE LA RAIE. — Nous appellerons « semi-largeur » la quantité $\delta$ définie de la manière suivante : c'est l'abscisse du point intersection de la courbe de résonance et de la droite horizontale coupant l'axe des ordonnées au minimum central de la courbe de résonance (fig. 12).

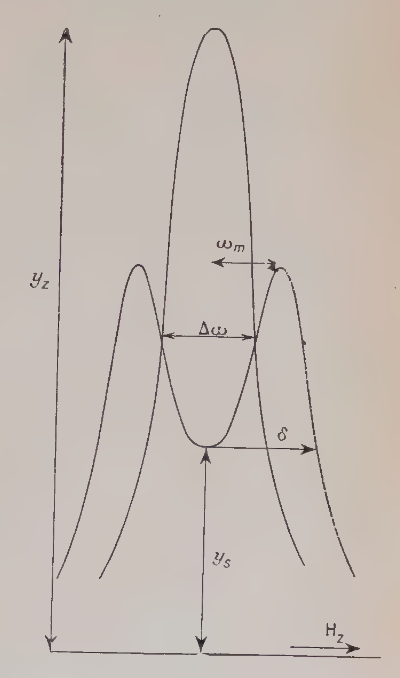



Fig. 12. — Définition des paramètres $\delta$, $y_s$, $\omega_m$.

Pour obtenir $\delta$ il suffit dans (3.25) de donner à $y$ sa valeur pour $\omega = 0$ donnée par (3.27).

Si $\gamma H_1$ est petit :

$$\delta^2 = 3\varepsilon^2 - \Gamma^2 + A^2 + A^2 \frac{36A^2 + 9\Gamma^2 + 14\varepsilon^2}{4\varepsilon^2 - \Gamma^2}$$

et :

$$\lim_{(\gamma H_1 \to 0)} \delta^2 = 3\varepsilon^2 - \Gamma^2. \qquad (3.31)$$

On peut donc déduire les 2 paramètres $\varepsilon$ et $\Gamma$ de l'extrapolation en champ $\gamma H_1$ nul de l'ordonnée du point central et de la semi-largeur selon les équations (3.29) et (3.31).

POSITION DES MAXIMA DES RAIES. — Pour trouver la position des maxima $\omega_m$ et leur rapport avec $\varepsilon$ il suffit de dériver $y$ par rapport

à $\omega^2$ et ordonner en $\varepsilon^2$. Il reste alors une équation bicarrée en $\varepsilon^2$ et on fait un développement limité de la forme :

$$\omega_m = \varepsilon + h \tag{3.32}$$

valable lorsque :

$$\varepsilon \gg A \,; \quad \varepsilon \gg h \,; \varepsilon \text{ pas trop petit devant } \Gamma. \tag{3.33}$$

Il vient :

$$\omega_m = \varepsilon\left[1 + \frac{(\gamma H_1)^2}{4\varepsilon^2}\right]. \tag{3.34}$$

Le terme correctif n'est pas négligeable devant 1 et l'on voit que si $\varepsilon$ est petit devant $\omega$ la position des maxima ne permet pas la mesure correcte de $\varepsilon$. *La séparation des résonances ne correspond pas à l'effet Stark. Les résonances s'écartent lorsque l'intensité du champ haute fréquence augmente* et ce, proportionnellement à $(\gamma H_1)^2$.

Cet effet est dû à l'interaction des 3 niveaux, il est de même nature que le renversement de la raie du type de Majorana observé par Brossel. Si on pouvait assimiler la courbe de résonance à la somme de deux formes de Lorentz, on devrait s'attendre au contraire à ce que les résonances se rapprochent lorsque l'intensité du champ haute fréquence augmente, et proportionnellement à $(\gamma H_1)^4$.

Si $\varepsilon$ devient grand par rapport à $\omega$ (et dans les conditions où nous opérons il est alors toujours beaucoup plus grand que $\gamma H_1$ et $\Gamma$) la séparation des maxima devient avec une excellente approximation égale à $2\varepsilon$. Dans le cas où les 2 résonances sont très éloignées, la courbe est assimilable à l'ensemble de 2 formes de Lorentz indépendantes.

**Vérification expérimentale de la théorie précédente.** — Lorsqu'on superpose le champ électrique au champ magnétique, on constate en effet que la raie de résonance magnétique se dédouble. L'effet se devine lorsque la valeur du champ $E_z$ atteint 12 kV/cm. On obtient une raie à 2 maxima qui s'écartent vite lorsque le champ électrique augmente. Vers 60 kV/cm, les 2 raies sont complètement séparées et se comportent comme 2 courbes de Lorentz. Nous nous sommes efforcés de vérifier tous les points de la théorie exposée au paragraphe précédent.

Ordonnée du centre de la raie. — La figure 13 montre la variation de l'inverse de l'ordonnée du point central de la raie en fonction du champ électrique avec une échelle linéaire en $E_z^4$ ($E_z$ compris entre 0 et 35 kV/cm) pour une valeur fixée, faible, du champ de haute fréquence. On voit que la théorie est vérifiée. L'effet Stark est bien quadratique. Pour des valeurs plus élevées de $E_z$ les erreurs de mesure deviennent assez grandes : il est surtout intéressant de vérifier pour les

faibles valeurs de $E_z$ que l'effet Stark est quadratique alors que les raies ne présentent aucune trace de résolution. La figure 14 montre un exemple des courbes $S(\gamma H_1)^2$ et $Z(\gamma H_1)^2$ tracées pour vérifier les équations (3.30). Sur cette figure on a tracé la droite correspondant à $E_z = 0$ : l'ordonnée à l'origine est $\Gamma^2$. Puis on a porté, sur l'axe des $(H_1^2/y)$, des points d'ordonnée proportionnelle à $(\Gamma^2 + \varepsilon^2)$ et par ces points on a tracé *a priori* des droites parallèles à la droite $(E_z = 0)$. On voit que les points expérimentaux se placent bien sur ces droites.

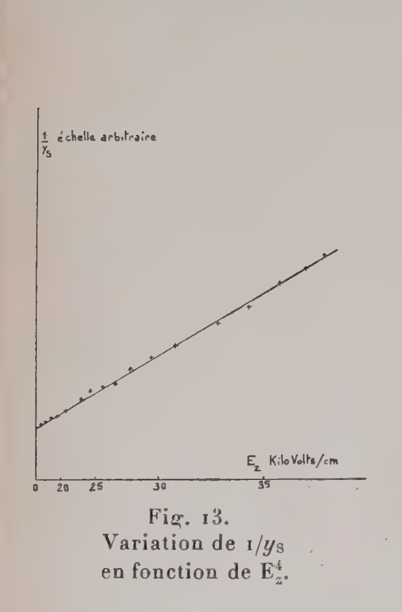



Fig. 13.
Variation de $1/y_S$ en fonction de $E_z^4$.

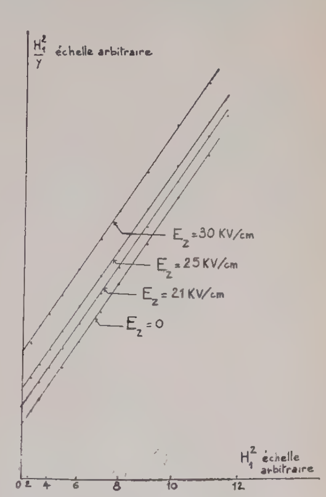



Fig. 14. — S et Z en fonction de $(H_1)^2$. Vérification des formules (3.30).

VÉRIFICATION COMPLÈTE DE LA THÉORIE DES FORMES DE RAIES. — Nous avons opéré de la façon suivante :

Une série de courbes de résonance magnétique en champ électrique nul était d'abord tracée, pour plusieurs valeurs (en général de 6 à 9 valeurs) $H_{11}$, $H_{12}$, ..., $H_{1n}$ de l'intensité du champ haute fréquence repérées au moyen de notre détecteur. On obtenait ainsi des réseaux identiques à ceux de Brossel. Il est alors possible de déterminer d'une part le paramètre $T_e$ de « durée de vie apparente » et d'autre part, pour chaque courbe, le paramètre $\gamma H_1$ qui définit l'intensité du champ haute fréquence.

Enfin on prend pour tracer les courbes une échelle arbitraire des ordonnées, en choisissant la valeur K de l'ordonnée d'*un des points* du diagramme Zeeman. Le choix d'un seul K qui multipliera les résultats des mesures suffit à fixer un réseau complet comme Brossel l'a montré.

Puis un réseau identique était tracé pour les mêmes valeurs de $\gamma H_1$

en imposant un champ électrique fixe pendant toute la durée de l'expérience. Ce champ électrique crée une séparation Stark $\varepsilon$. Pour déterminer $\varepsilon$, il faut tracer les résonances en champ électrique intense. A ce moment les raies sont complètement séparées. Si notre théorie est correcte, la séparation des raies en champ haute fréquence faible lorsque les raies sont assimilables à 2 courbes de Lorentz, vaut $2\varepsilon$. Cette séparation comme nous le verrons sur la figure 17 du chapitre IV varie, comme nous devons nous y attendre, comme le carré du champ électrique. Donc une mesure de l'abscisse des raies à 70 kV/cm et l'hypothèse (justifiée déjà par les mesures représentées sur la figure 13) d'un effet Stark quadratique nous donne $\varepsilon$ à toute valeur plus faible de $E_z$.

Pour tracer le réseau des courbes Stark nous n'avons plus le droit de fixer l'échelle des ordonnées arbitrairement : lorsque K a été choisi pour la représentation des courbes Zeeman, la position des raies Stark est obligatoirement fixée sans aucune indétermination.

Donc les 4 paramètres $\gamma H_1$, $\Gamma$, $\varepsilon$, K en fonction de quoi peuvent être

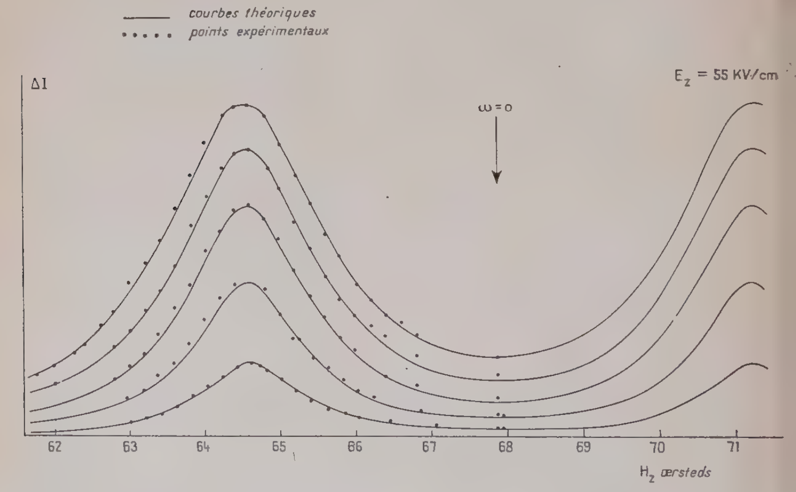



Fig. 15. — Réseau Stark pour $E_z = 55$kV/cm.

établis les réseaux des courbes de résonance Stark, peuvent être *déterminés pour un réseau indépendamment de toutes les mesures qui servent à établir ce réseau*. D'un réseau Zeeman et de la courbe de la figure 17 on tire les 4 paramètres nécessaires. Puis, en portant ces 4 valeurs dans l'équation (3.25) on calcule complètement, *a priori*, la forme théorique des réseaux des raies de résonance et on les compare directement aux mesures.

Trois de ces réseaux ont été complètement calculés avec leur réseau

Zeeman respectif, pour les valeurs du champ électrique : 23,5 ; 36,5 ; 55 kV/cm (fig. 15, 16). Nous reproduisons deux de ces réseaux. Sur ces courbes les points représentent les mesures ; les lignes continues représentent les courbes théoriques.

— Le mercure employé était le mélange n° 3, c'est-à-dire que les résonances sont pratiquement entièrement dues à $Hg^{202}$. La valeur de $T_e$ tirée des courbes Zeeman, de 1,06 $10^{-7}$ sec, est anormalement petite ; il n'est pas impossible qu'elle soit due à un dégazage après

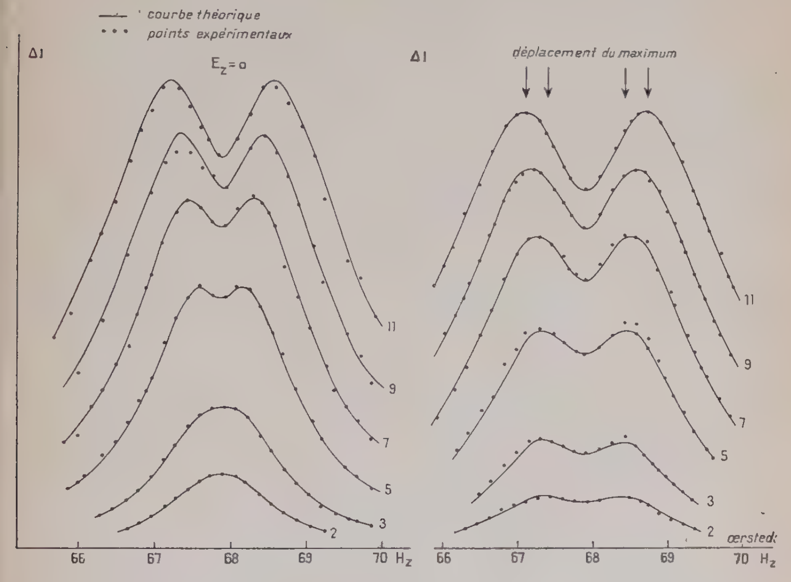



Fig. 16. — Réseau Zeeman $E_z = 0$ et réseau Stark pour $E_z = 23{,}5$ kV/cm.

décharge, dégazage introduisant des impuretés qui auraient eu pour effet de modifier la durée de vie apparente.

— Les valeurs de $\varepsilon$ adoptées sont respectivement : 1,14 ; 2,77 ; 6,30 Mc/sec pour 23,5 ; 36,5 et 55 kV/cm.

— Les paramètres $\gamma H_1$ et K étaient tirés des réseaux Zeeman comme nous l'avons indiqué.

Les expériences étaient conduites de la façon suivante :

Une série de points centraux Z était d'abord mesurée, puis la série Stark (chaque courbe deux fois, avec mesure de tous les points centraux S du réseau complet entre chaque courbe) et enfin la série Zeeman complète. L'ensemble durait de 10 à 14 heures pendant lesquelles la stabilité des appareils utilisés était suffisante.

Nous pouvons affirmer que la théorie et l'expérience concordent de façon satisfaisante. En particulier :

1° L'effet d'écartement de la position des raies de résonance en fonction du carré de l'intensité du champ magnétique de haute fréquence a été mis en évidence. Comme il dépend de $(\gamma H_1)^2/\varepsilon^2$ il est particulièrement visible sur la figure 16 (champ $E_z$ de 23,5 kV/cm) où les déplacements atteignent 30 p. 100 de la séparation Stark.

2° La largeur des courbes pour toutes les valeurs du champ électrique est parfaitement compatible avec une seule valeur de $T_e$ jusqu'à 55 kV/cm.

Nous n'avons constaté aucun élargissement. On peut en déduire :

*a*) que les inhomogénéités du champ électrique dans notre expérience où la séparation des électrodes était de 4 mm, cause possible d'élargissement des raies, sont négligeables devant la largeur naturelle jusqu'à 55 kV/cm ;

*b*) que la « durée de vie apparente » $T_e$ du niveau $6^3P_1$ des isotopes pairs de Hg n'est pas modifiée par un champ électrique de 55 kV/cm.

**Forme des raies de résonance dans le cas des isotopes impairs.** — Le tableau II donne les valeurs de $g_F$ relatives à chaque niveau hyperfin.

TABLEAU II

*Valeurs de $g_F$ pour les différents niveaux hyperfins.*

| | I | F | $g_F$ |
|---|---|---|---|
| Isotopes pairs | 0 | 1 | 3/2 |
| $Hg^{199}$ | 1/2 | 1/2<br>3/2 | 2<br>1 |
| $Hg^{201}$ | 3/2 | 1/2<br>3/2<br>5/2 | — 1<br>2/5<br>3/5 |

Le spin nucléaire exerce sur les niveaux énergétiques deux effets : d'une part, il crée la structure hyperfine et impose le nombre des niveaux, d'autre part lorsque le champ magnétique augmente les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{J}$ se découplent (effet Back-Goudsmit) et les niveaux ne sont plus

équidistants. Les diverses résonances de Hg ont lieu pour des valeurs différentes du champ magnétique $H_z$.

Lorsque le découplage est assez grand, ce qui est le cas où nous nous sommes presque toujours placés pour les mesures systématiques, on peut considérer avec une bonne approximation qu'au cours d'une résonance, seuls deux niveaux contigus interviennent dans la transition. La probabilité de transition est donnée par les formules de Feld et Lamb (12). La formule de Rabi est un cas particulier où cette situation se rencontre. La forme de la raie Zeeman est alors donnée par une formule de Brossel :

$$y = \frac{1}{2} I_0 \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2 + \Gamma^2 + (\Omega - \Omega_0)^2}. \tag{3.35}$$

C'est une forme naturelle ou forme de Lorentz avec élargissement par le champ haute fréquence et non plus une forme de Majorana. L'effet du champ électrique sera donc de déplacer la résonance. Dans la formule (3.35) c'est $\Omega_0$ qui est modifiée. La forme reste la même au déplacement près. Nous étudierons ces déplacements en détail dans le chapitre suivant où nous étudierons en même temps quelques points particuliers relatifs à la forme des raies. Nous n'avons pas fait de vérifications systématiques de la forme de la raie dans ce cas. En effet pour effectuer ce genre de vérification il est nécessaire que les mesures soient faites avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 20 au moins, ce qui est loin d'être le cas pour nos expériences sur les isotopes impairs.

# CHAPITRE IV

## Etude théorique et expérimentale de l'effet Stark de structure hyperfine.

**Calcul de l'effet Stark d'un isotope de spin nucléaire I connaissant l'effet Stark d'un isotope de spin nucléaire 0(1).** — Nous supposerons dans tout le calcul suivant que l'effet Stark est beaucoup plus petit que la structure hyperfine du niveau considéré (par exemple, dans ce travail, le niveau $6^3P_1$). Il est inutile de faire une hypothèse sur la structure hyperfine des autres niveaux.

Au premier chapitre, nous avons vu qu'en l'absence de structure

(1) Je suis redevable à M. Y. AYANT de la méthode de calcul de l'effet Stark de structure hyperfine.

hyperfine, le déplacement d'énergie d'un niveau $\Delta E_{n,J}$ par un champ électrique $E_z$ peut s'écrire :

$$\Delta E_{nJ} = \sum_{n'J'} E_z^2 \,|<nJm_J \,|\, D_z \,|\, n'J'm_J>|^2 \frac{1}{E_{n,J} - E_{n',J'}} \qquad (4.1)$$

avec les éléments de matrice suivants :

$$\left.\begin{aligned} <nJm_J \,|\, D_z \,|\, n'Jm_J> &= D(n,J\,;n',J)m_J \\ <nJm_J \,|\, D_z \,|\, n',J+1,m_J> &= D(n,J\,;n',J+1)\sqrt{(J+1)^2 - m_J^2} \\ <nJm_J \,|\, D_z \,|\, n',J-1,m_J> &= D(n,J\,;n',J-1)\sqrt{J^2 - m_J^2} \end{aligned}\right\} \qquad (4.2)$$

D'où la formule classique, qui explicite la valeur du déplacement Stark en fonction de $m_J$ :

$$\Delta E_{m_J} = (A + B^2_{m_J})E_z^2 \qquad (4.3)$$

où A et B sont donnés par les équations :

$$\left.\begin{aligned} A &= \sum_{n'} |D(n,J\,|\,n'J+1)|^2 \frac{(J+1)^2}{E_{nJ}-E_{n'J+1}} + |D(nJ\,|\,n',J-1)|^2 \frac{J^2}{E_{nJ}-E_{n'J-1}} \\ B &= \sum_{n'} \frac{|D(n,J\,|\,n',J)|^2}{E_{nJ}-E_{n'J}} - \frac{|D(nJ,n'J+1)|^2}{E_{nJ}-E_{n'J-1}} - \frac{|D(n,J\,|\,n',J-1)|^2}{E_{nJ}-E_{n'J-1}} \end{aligned}\right\} \qquad (4.4)$$

Le déplacement Stark est donc la somme de deux termes : l'un $AE_z^2$ est le même pour tous les sous-niveaux d'un même niveau ; l'autre, $Bm_J^2E_z^2$, est différent pour chaque sous-niveau $|\, m_J>$. Comme nous ne mesurons que la différence du déplacement Stark entre deux sous-niveaux contigus $|\, m>$ et $|\, m+1>$, c'est la quantité B, et elle seule, qui est accessible à nos mesures.

Lorsque l'atome étudié possède un spin nucléaire $\vec{I}$, on peut appliquer une formule analogue à (4.1) mais en utilisant la représentation $(F, m_F)$ au lieu de la représentation $(J, m_J)$ et, à condition de négliger aux dénominateurs la différence d'énergie due à la structure hyperfine, qui est certainement très petite, on obtient la formule :

$$\Delta E_{Fm_F} = \sum_{n'J'}^{F'} E_z^2 \frac{|<nJFm_F \,|\, D_z \,|\, n'J'F'm_F>|^2}{E_{nJ} - E_{n'J'}}. \qquad (4.5)$$

Pour évaluer cette somme nous suivrons la méthode indiquée par Townes et Low (22) dans le cas de l'effet Stark de structure hyperfine des molécules, et qui consiste à prendre le développement de la fonction d'onde de l'ensemble de l'atome sous la forme :

$$\psi(nJFm_F) = \sum_{m_J} C_{JI}(Fm_F\,;\, m_J,\, m_F - m_J)\Phi(nJm_J)\chi(m_F - m_J) \quad (4.6)$$

où les C sont des coefficients de Clebsch-Gordan avec la notation de Blatt et Weisskopf (6) ; $\chi(m_I)$ est la partie de la fonction d'onde qui dépend du spin nucléaire I.

Pour écrire (4.6) on a tenu compte de la relation :

$$m_I + m_J = m_F. \tag{4.7}$$

Comme :

$$\chi(m_I) \cdot \chi^*(m') = \delta_{m_I m_I'}, \tag{4.8}$$

et que $D_z$ n'agit que sur les $\Phi$ et non sur les $\chi$, on trouve :

$$\left. \begin{aligned} < nJFm_F \mid D_z \mid n'J'F'm_F > = \sum_{m_J} C^*_{JI}(Fm_F\,;\, m_J,\, m_F - m_J) \\ C_{J'I}(F'm_F;\, m_J,\, m_F - m_J) < nJm_J \mid D_z \mid n'J'm_J > \end{aligned} \right\} \tag{4.9}$$

Nous devons porter dans l'équation (4.5) le carré du module de cet élément de matrice. Cette élévation au carré introduit une sommation supplémentaire sur un indice que nous appellerons $m_1$. La sommation s'effectue alors sur $n'J'F'm_J$ et $m_{J_1}$.

D'après les propriétés d'unitarité de la matrice des coefficients de Clebsch-Gordan, la sommation sur F' donne $\delta_{m_J m_{J_1}}$. La sommation sur $m_{J_1}$ est alors immédiate et il reste une formule analogue à celle de Townes :

$$\left. \begin{aligned} &\Delta E_{Fm_F} \\ &= E_z^2 \sum_{J'm_J} \frac{1}{E_{nJ} - E_{n'J'}} |C_{JI}(Fm_F; m_J, m_F - m_J)|^2 |< nJm_J | D_z | n'J'm_J >|^2 \end{aligned} \right\} \tag{4.10}$$

Ainsi les éléments de matrice qui interviennent sont les mêmes que dans le cas des isotopes pairs et, en comparant (4.1) et (4.12), on voit que :

$$\Delta E_{F, m_F} = \sum_{m_J} | C_{JI}(Fm_F\,;\, m_J,\, m_F - m_J) |^2 (A + Bm_J^2). \tag{4.11}$$

Le coefficient de B peut s'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{m_J m_{J_1}} C_{JI}(Fm_F\,;\, m_J m_I) < m_J m_I \mid J_z^2 \mid m_{J_1} m_{I_1} > C_{JI}(Fm_F,\, m_{J_1} m_{I_1}) \\ = < Fm_F \mid J_z^2 \mid Fm_F > \end{aligned} \right\} \tag{4.12}$$

D'autre part le coefficient de A est une somme de carrés de coefficients de Clebsch qui est égale à 1. Donc :

$$\Delta E_{Fm_F} = A + B < Fm_F \mid J_z^2 \mid Fm_F >. \tag{4.13}$$

D'après les propriétés de cet élément de matrice on peut mettre cette formule sous une forme qui explicite les déplacements observables :

$$\Delta E_{Fm_F} = A' + B' m_F^2. \qquad (4.14)$$

Ainsi A′ dépend de A et de B, mais B′ *ne dépend que de* B. La formule (4.14) est l'analogue de la formule (4.3) : ici encore le déplacement Stark est la somme de deux termes, l'un qui est le même pour tous les sous-niveaux $| m_F >$ d'un même niveau $| F >$, l'autre différent pour chaque sous-niveau $| m_F >$, et ce dernier terme $B' m_F^2 E_z^2$ peut se calculer entièrement depuis le terme équivalent pour les isotopes pairs $B m_J^2 E_z^2$. Il nous suffit donc de connaître B pour prévoir la valeur du déplacement Stark de chacun des sous-niveaux $| m_F >$ de tous les niveaux hyperfins $| F >$.

**Tableau des valeurs théoriques de l'effet Stark des différents isotopes du mercure.** — Nous allons appliquer la formule générale (4.13) à certains cas particuliers qui nous permettront de calculer l'effet Stark de tous les niveaux de tous les isotopes.

*Cas où* $J = 1$, on a alors :

$$< F m_F | J_z^2 | F m_F > = \sum_{m_J} | C_{JI}(F m_F ; m_J m_I) |^2 < m_J | J_z^2 | m_J >. \qquad (4.15)$$

Le terme $< 0 | J_z^2 | 0 >$ est nul et l'élément de matrice est égal à 1 pour les deux autres termes.

Donc :

$$\left. \begin{aligned} < F m_F | J_z^2 | F m_F > &= | C_{JI}(F m_F ; 1 m_I) |^2 \\ &+ | C_{JI}(F m_F ; -1 m_I) |^2 = 1 - | C_{JI}(F m_F ; 0 m_F) |^2 \end{aligned} \right\} \qquad (4.16)$$

Il suffit de connaître une table des coefficients de Clebsch-Gordan avec :

$$J_1 = I ; J_2 = 1 ; M = m_F = m_1 \qquad m_2 = 0.$$

Pour :

$$\left. \begin{aligned} F &= I & B' &= B \frac{-1}{I(I+1)} \\ F &= I + 1 & B' &= B \frac{1}{(I+1)(2I+1)} \\ F &= I - 1 & B' &= B \frac{1}{I(2I+1)} \end{aligned} \right\} \qquad (4.17)$$

D'où pour $I = 3/2$ :

$$F = I \qquad B' = -4B/15$$
$$F = I + 1 \qquad B' = B/10$$
$$F = I - 1 \qquad B' = B/6$$

et pour $I = 1/2$ :

$$F = 3/2 \qquad B' = B/3.$$

*Remarque.* — Dans le cas où $I = 1/2$, on peut calculer B′ quel que soit J. En effet, portons $J_z = F_z - I_z$ dans (4.13). Il vient :

$$\Delta E_{Fm_F} = E_z^2 \{ A + B < Fm_F \mid F_z^2 - 2F_zI_z + I_z^2 \mid Fm_F > \} \quad (4.18)$$

$$= E_z^2 \{ A + \frac{B}{4} + B[m_F^2 - 2m_F < Fm_F \mid I_z \mid Fm_F >] \}. \quad (4.19)$$

puisque $I_z^2 = 1/4$. Ce calcul n'est valable que pour $I = 1/2$.

Et comme :

$$< Fm_F \mid I_z \mid Fm_F > = m_F \frac{3/4 - J(J+1) + F(F+1)}{2F(F+1)}. \quad (4.20)$$

$$B' = B \frac{J(J+1) - 3/4}{F(F+1)}. \quad (4.21)$$

Comme $J = 1$ dans le cas qui nous intéresse, on obtient le résultat comme avec l'autre méthode :

$$B' = B/3.$$

Tableau récapitulatif. — En tenant compte des valeurs de $m_F$, on trouve le tableau suivant, où l'on a appliqué :

$$\varepsilon = \Delta E_{Fm_F} - \Delta E_{Fm'_F} = B'(m_F^2 - m_F'^2) \quad (4.22)$$

pour les intervalles Stark accessibles à nos mesures :

Conclusion. — Pour connaître l'effet Stark d'un niveau d'un isotope de spin I, il suffit de mesurer l'effet sur un isotope de spin o et d'appliquer les formules du tableau III.

Tableau III

| Hg | I | F | Résonance | B′ | ε Stark |
|---|---|---|---|---|---|
| Pairs | 0 | | $m = 0 \rightarrow m = \pm 1$ | B | B |
| $Hg^{199}$ | 1/2 | 1/2 | $m = +1/2 \rightarrow m = -1/2$ | 0 | 0 |
| | | 3/2 | $m = +1/2 \rightarrow m = -1/2$ | B/3 | 0 |
| | | 3/2 | $m = \pm 3/2 \rightarrow m = \pm 1/2$ | B/3 | 2B/3 (+) |
| $Hg^{201}$ | 3/2 | 1/2 | $m = +1/2 \rightarrow m = -1/2$ | B/6 | 0 |
| | | 3/2 | $m = +1/2 \rightarrow m = -1/2$ | — 4B/15 | 0 |
| | | 3/2 | $m = \pm 3/2 \rightarrow m = \pm 1/2$ | — 4B/15 | —8B/15 (+) |
| | | 5/2 | $m = +1/2 \rightarrow m = -1/2$ | B/10 | 0 |
| | | 5/2 | $m = \pm 3/2 \rightarrow m = \pm 1/2$ | B/10 | 1B/5 (+) |
| | | 5/2 | $m = \pm 5/2 \rightarrow m = \pm 3/2$ | B/10 | 2B/5 (+) |

Les croix (+) indiquent les cas où des mesures ont été effectuées.

**Cas de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique.** — Dans nos expériences nous ajoutons au champ $E_z$ un champ magnétique $H_z$. Or, les calculs précédents ne sont valables que pour un champ magnétique nul. Nous allons calculer l'effet de $H_z$.

Sous l'action de $H_z$, les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{J}$ se découplent. Les coefficients C dépendent alors de la valeur de $H_z$ et F n'est plus un bon nombre quantique. On attribuera alors aux niveaux qui ont un même $m_F$ une valeur de F qui correspond à celle du niveau lorsque le champ magnétique tend adiabatiquement vers zéro.

On peut alors opérer les mêmes sommations qu'auparavant :

Les coefficients C ne seront plus des coefficients de Clebsch-Gordan mais les coefficients du développement de la fonction d'onde dans la représentation choisie précédemment :

$$\psi(nJFm_F) = \sum_{m_J} C(H)_{JI}(Fm_F\,;\, m_J, m_F - m_J)\Phi(nJm_J)\chi(m_F - m_J) \qquad (4.23)$$

sous l'action du hamiltonien perturbateur :

$$\mathcal{H} = A\vec{I}.\vec{J} - g_J\mu_0 H_z J_z - g_I \mu_0 H_z I_z \qquad (4.24)$$

(avec les notations usuelles).

La matrice des C reste unitaire et c'est ce qui permet d'opérer encore la sommation sur F'. On trouve ainsi une formule analogue à (4.13) :

$$\Delta E_{Fm_F} = \sum_{m_J} |\, C(H)_{JI}(Fm_F\,;\, m_J, m_F - m_J)\,|^2 \Delta E_{m_J}. \qquad (4.25)$$

Pour calculer les C, nous devons connaître les fonctions d'onde (4.23). Or, ces fonctions d'onde sont connues lorsqu'on connaît les valeurs propres de $\mathcal{H}$. Il suffit donc de diagonaliser $\mathcal{H}$ ; c'est le calcul habituel de l'effet Paschen Back de structure hyperfine.

La correction est de l'ordre de $\frac{\nu'}{\eta}$, $\nu'$ étant la fréquence de Larmor dans le champ $H_z$ et $\eta$ l'intervalle hyperfin. C'est un fait général pour tous les effets Stark que nous avons étudiés. Nous verrons que l'ordre de grandeur de la correction qui est de quelques centièmes dans nos expériences est inférieur à nos erreurs d'expérience.

**Effet Stark des isotopes pairs.** — Essai de prévision théorique de l'effet Stark des isotopes pairs. — Le calcul de l'effet pour un isotope à spin nucléaire nul, facile dans son principe, n'est en fait pas possible. En effet, il faut appliquer la formule (1.5), c'est-à-dire sommer la contribution $\frac{|\langle \alpha \,|\, D_z \,|\, \alpha' \rangle|^2}{E_\alpha - E_{\alpha'}}$ de tous les termes spectraux $\alpha'$ de l'atome, à l'effet Stark du niveau $\alpha$.

En général, on connaît bien $(E_\alpha - E_{\alpha'})$ mais on ne connaît pas la valeur des éléments de matrice. Nous avons cependant essayé de prévoir l'ordre de grandeur de l'effet Stark du mercure en utilisant les quelques durées de vie connues pour cet atome.

L'équation :

$$\frac{1}{\tau_{\alpha'}} = \frac{4}{3\hbar c^3} \cdot \omega^3 \, | < \alpha \, | \, \vec{D} \, | \, \alpha' > |^2 \tag{4.26}$$

où $1/\tau_{\alpha'}$ est la probabilité de transition du niveau $\alpha'$ au niveau $\alpha$, nous permet de calculer l'élément de matrice de $D_z$ en fonction de $\tau_{\alpha'}$, à condition de tenir compte des facteurs angulaires dans le passage de D à $D_z$.

On trouve ainsi que la contribution $\Delta E_{\alpha'}$ du niveau $\alpha'$ à l'effet Stark du niveau $\alpha$ vaut :

$$\Delta E_{\alpha'} = K \lambda^4 E_z^2 \frac{1}{\tau_{\alpha'}} \qquad \text{avec} \qquad K = \frac{3}{(300)^2 \times 64 \times \pi^4 ch} \tag{4.27}$$

avec $\lambda$ exprimé en centimètres, $E_z$ en volts/cm, $\Delta E_{\alpha'}$ en cycles/seconde, $\tau_{\alpha'}$ en secondes.

Nous sommes ramenés au calcul de $\tau_{\alpha'}$. On peut le connaître si :

1) On connaît la durée de vie du niveau $\tau_0$ :

$$\frac{1}{\tau_0} = \sum_{\alpha'} \frac{1}{\tau_{\alpha'}} . \tag{4.28}$$

2) On connaît la structure du niveau suffisamment pour déduire $\tau_{\alpha'}$ de 4.28. Nous avons fait les approximations suivantes :

Tableau IV

| Niveau | Durée de vie en secondes | Effet sur $6^3P_1$, $m = 0$ en Mc sec 100 kV/cm | Effet sur $6^3P_1$. $m = \pm 1$ en Mc/sec 100 kV/cm |
|---|---|---|---|
| $6^1S_0$ | $1{,}20 . 10^{-7}$ | + 1,0 | 0 |
| $7^3S_1$ | $1{,}12 . 10^{-8}$ (7) | 0 | — 19,3 |
| $6^3D_1$ | $3 \quad 10^{-8}$ (28) | 0 | — 1,8 |
| $^3D_2$ | $3 \quad . 10^{-8}$ (28) | — 4,4 | — 3,3 |

1° Nous ne tenons compte que des niveaux les plus rapprochés du niveau $6^3P_1$. Parmi les différents niveaux qui pourraient intervenir, nous ne calculons que l'effet des niveaux $6^1S_0$, $7^3S_1$, $6^3D_2$, $6^3D_1$.

2° Dans le calcul des $\tau_{\alpha'}$ on suppose un couplage de Russel-Saun-

ders pur, en négligeant l'effet du couplage intermédiaire ce qui n'entraîne pas ici une grande erreur.

Avec ces hypothèses, on trouve les résultats exposés dans le tableau IV. Les résultats sont affectés d'un signe qui indique dans quelle direction le niveau est repoussé : + vers les énergies supérieures, — vers les inférieures.

On doit s'attendre donc à un effet Stark de l'ordre de 21 Mc/sec, pour 100 kV/cm.

Nous devons insister sur l'incertitude de cette estimation : nous ne commettons pas une erreur très importante en supposant un couplage L-S et en négligeant certaines des transitions qui contribuent à la largeur des niveaux $7^3S_1$, $6^3D_2$ et $6^3D_1$ mais *nous ne pouvons pas évaluer* l'erreur commise en négligeant l'effet des niveaux autres que ceux que nous avons considérés. L'effet d'un niveau va en diminuant à mesure qu'il s'éloigne du niveau $6^3P_1$ (les éléments de matrice et le facteur $\lambda^4$ diminuent) mais en toute rigueur il faudrait considérer une infinité de niveaux (discrets et continuum).

**Mesure de l'effet Stark des isotopes pairs.** — Nous avons déjà établi la forme des raies de résonance dans ce cas au chapitre précédent : nous avons vu que lorsque l'intensité du champ de haute fréquence est faible et que l'effet Stark $\varepsilon$ n'est pas trop petit, la séparation des deux raies de résonance permet de calculer la valeur de $\varepsilon$ : l'écartement du doublet est $2\varepsilon$.

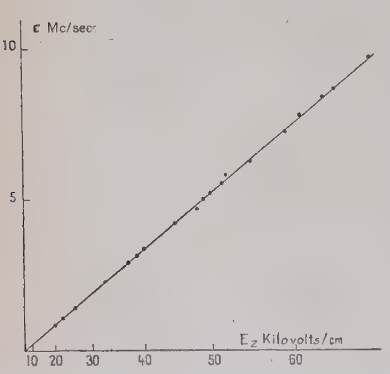



Fig. 17. — Paramètre Stark $\varepsilon$ porté en fonction du carré du champ électrique appliqué $E_z$.

Nous avons effectué de nombreuses séries de mesure à la température de 0° C, sur des tubes différents, avec des séparations d'électrodes différentes et aux fréquences de :

29,625 — 50,589 — 142,65 — 300,00 — 380,00 Mc/sec,

avec les mêmes résultats. La figure 17 montre la valeur de la demi-distance des résonances $\varepsilon$ en fonction du carré $E_z^2$ du champ électrique jusqu'à 70 kV/cm. On a porté sur le graphique la séparation, même au-dessous de 30 kV/cm et on voit que tous les points se répartissent correctement sur une même droite. Dans la région où nous avons fait nos mesures, *l'effet Stark du niveau* $6^3P_1$ *est quadratique*.

La variation de l'ordonnée du point central des raies en fonction de $E_z^4$ nous l'avait déjà montré (fig. 13).

La précision est de 1 p. 100 en valeur relative ; elle est imposée par la mesure de la haute tension électrique V appliquée aux électrodes. La précision sur la valeur absolue de l'effet est moins bonne parce que la mesure absolue de la tension V entre 30 000 et 70 000 V est difficile, et surtout parce que les électrodes ne sont pas parallèles et que le champ qui règne entre elles n'est pas défini à mieux de 2,5 p. 100.

Nous pensons que la valeur de $\Delta E = 21,3$ Mc/sec $\pm$ 0,5 Mc/sec pour 100 000 V/cm représente nos résultats assez correctement.

On ne doit pas attacher trop d'importance à l'accord avec le calcul du paragraphe précédent, étant donné la grossièreté de nos hypothèses de départ. L'accord signifie simplement que le déplacement Stark est surtout dû à l'effet du niveau $7^3S_1$, l'effet des autres niveaux, dont nous n'avons pas tenu compte, devant être faible. Dans d'autres cas, celui du cadmium par exemple, où le couplage (LS) est plus pur que pour le mercure, de sorte que les règles d'intervalle sont bien vérifiées, on devrait obtenir un accord plus justifié.

Les mesures sur les isotopes pairs ne suffisent pas à déterminer le signe de la quantité B. Mais les mesures sur les isotopes impairs fournissent le *signe* de la quantité B′, donc celui de B. On trouve que ce signe est *négatif :* les sous-niveaux $m = \pm 1$ sont poussés vers le bas par le champ $E_z$ plus que ne l'est le sous-niveau $m = 0$ (conformément à la théorie ci-dessus).

On peut donc identifier avec certitude les deux résonances observées : la résonance ($m = 0 \rightarrow m = +1$) qui correspond à une absorption se place à la fréquence la plus basse, c'est-à-dire, si on opère à fréquence fixe, au champ magnétique le plus élevé. La résonance ($m = 0 \rightarrow m = -1$), qui correspond à une émission induite, se place au champ magnétique le plus bas.

Nous ignorons la valeur et le signe de la quantité A mais nous savons que les niveaux $m = \pm 1$ sont déplacés vers le bas, puisque seul le niveau $6^1S_0$ pourrait les déplacer vers le haut et que son effet est nul. Pour pouvoir nous représenter l'effet Stark complet du niveau il ne nous manque que le déplacement du niveau $m = 0$ que seules des mesures optiques peuvent déterminer. La figure 3*c* représente une disposition raisonnable.

Aucune mesure d'effet Stark n'a été faite pour des champs magnétiques inférieurs à 10 gauss. Il serait intéressant d'observer des résonances en champ magnétique nul qui permettraient de vérifier la cohérence de phase des vibrations $\sigma^+$ et $\sigma^-$.

**Effet Stark de l'isotope** $Hg^{199}$. — Le spin nucléaire de cet isotope est $I = 1/2$ ; le niveau $6^3P_1$ comprend donc 2 niveaux hyperfins $F = 1/2$ et $F = 3/2$.

Les sous-niveaux $m_F = + 1/2$ et $m_F = - 1/2$ sont également peuplés par l'excitation $\pi$ dans les 2 niveaux hyperfins. Avec ce type d'excitation nous ne pouvons donc observer ni la résonance magnétique du niveau $F = 1/2$, ni la résonance $(m_F = - 1/2 \rightarrow m_F = + 1/2)$ du niveau $F = 3/2$.

Nous avons donc étudié les résonances :
$F=3/2(m_F=+3/2 \rightarrow m_F=+1/2)$ et $F=3/2(m_F=-3/2 \rightarrow m_F=-1/2)$. Ces résonances apparaissent sur le mercure naturel, mais nous avons préféré opérer avec le mélange n° 2, enrichi à 73 p. 100 en $Hg^{199}$. La lampe excitatrice contenait du mercure naturel.

Résonance magnétique. — Le niveau $F = 3/2$ comprend 4 sous-niveaux, équidistants dans un champ magnétique $H_z$ très faible. Lorsque le champ $H_z$ augmente, les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{J}$ se découplent et les niveaux ne sont plus équidistants. Le problème des résonances dans le cas de quatre niveaux non équidistants est justiciable de la méthode employée au chapitre III pour le cas de 3 niveaux non équidistants ; mais la difficulté des calculs du cas à 3 niveaux, beaucoup plus simple, montre que le cas à 4 niveaux est algébriquement inextricable. La forme des raies de résonance sera donc complexe et on sera conduit si l'on veut étudier correctement la largeur des niveaux à opérer dans un champ magnétique élevé où le découplage est grand et les résonances complètement séparées.

A ce moment la forme des raies sera une forme de Lorentz.

Les fréquences de transition, que l'on obtient en diagonalisant le hamiltonien (4.24) sont :

$$\left.\begin{aligned} \nu\left(+\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}\right) &= \nu'\left[1 - \frac{1}{2}\frac{\nu'}{\eta}\right] \\ \nu\left(+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}\right) &= \nu' \\ \nu\left(-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}\right) &= \nu'\left[1 + \frac{1}{2}\frac{\nu'}{\eta}\right] \end{aligned}\right\} \quad (4.29)$$

expressions dans lesquelles la fréquence de Larmor $\nu'$ correspond au champ $H_z$ :

$$\nu' = \frac{e}{4\pi mc} H_z \quad (4.30)$$

et $\eta$ est la fréquence de l'intervalle hyperfin $(F = 1/2 \rightarrow F = 3/2)$ ; $\eta = + 22\,370$ Mc/sec.

Les fréquences de résonance $(m_F = - 3/2 \rightarrow m_F = - 1/2)$ et $(m_F = + 3/2 \rightarrow m_F = + 1/2)$ diffèrent entre elles de la quantité $\Delta\nu$ :

$$\Delta\nu = \nu' . \frac{\nu'}{\eta} . \quad (4.31)$$

A 50 Mc/sec, les deux résonances sont confondues mais elles sont situées sur l'aile de la raie de résonance magnétique des isotopes pairs,

et leur étude est très difficile. A 142,65 Mc/sec la valeur de $\Delta\nu$ est de l'ordre de 0,9 Mc/sec. Brossel a mesuré la durée de vie du niveau en supposant que la courbe de résonance est la somme de deux formes de Lorentz (lorsque les intensités $\gamma H_1$ sont très faibles). Il avait trouvé dans un mélange contenant 59 p. 100 de $Hg^{199}$ une valeur 7 p. 100 plus courte que celle des isotopes pairs dans Hg naturel excitation « broad line ». D'après ce que nous avons vu au chapitre précédent, nous nous attendons désormais à trouver des valeurs du paramètre $T_e$ variant avec la concentration isotopique.

Nous avons observé les résonances aux fréquences de 50; 142,65; 300 et 380 Mc/sec. Toutes les mesures étaient effectuées à la température de 0° C; l'intensité du signal est faible; le rapport signal/bruit de l'ordre de 5 à 10. Même à 300 Mc/sec les résonances ne sont pas encore totalement séparées. C'est pourquoi nous avons effectué toutes nos mesures à 380 Mc/sec où les résonances sont presque résolues. Dans ce cas on peut les assimiler sans erreur à deux courbes de Lorentz. Les deux raies sont semblables l'une à l'autre : même intensité, même largeur. Leur séparation est 6,45 Mc/sec, environ deux fois leur largeur, ce qui correspond à une structure hyperfine de 0,745 cm$^{-1}$ un peu différente de celle obtenue par Schüler et Schmidt (0,739 cm$^{-1}$) (27). Pour mesurer la « durée de vie » du niveau on mesure la largeur de la raie. D'une formule (3.35) on tire la demi-largeur $\Delta\nu$ (largeur à demi-hauteur) :

$$\Delta\nu = 4\Gamma^2\left[1 + \left(\frac{\gamma H_1}{\Gamma}\right)^2\right]. \qquad (4.32)$$

Pour connaître $(\gamma H_1)$ il suffit de mesurer en valeur relative l'intensité à résonance et de tracer le diagramme de $(\gamma H_1)^2/Z$ en fonction de $(\gamma H_1)^2$. On en déduit le paramètre $\gamma H_1/\Gamma$ (équation (3.35)).

Nos mesures, très imparfaites, ont donné une valeur de $1,41 \cdot 10^{-7}$ sec identique à celle trouvée par Brossel. Ce résultat, discutable à cause de la mauvaise qualité, à ces fréquences, de notre détection d'intensité du champ de haute fréquence, n'est donné qu'à titre indicatif.

Effet Stark. — La séparation des électrodes de notre tube d'observation était 10 mm. Nous avons observé l'effet Stark de ces résonances jusqu'à un champ de 45 kV/cm qui correspondait à la tension maximum que le tube pouvait supporter sans claquage. Les raies sont, comme on s'y attend, déplacées. La résonance ($m_F = -3/2 \rightarrow m_F = -1/2$) qui correspond d'après l'équation (4.29) au champ magnétique *le plus faible*, est déplacée vers les champs magnétiques *les plus faibles*. La résonance ($m_F = +1/2 \rightarrow m_F = +3/2$) qui correspond au champ magnétique le plus élevé est déplacée vers les champs magnétiques *les plus élevés* (c'est-à-dire que si l'on opère à champ $H_z$ constant, la fréquence de la transition baisse). Les deux résonances sont *écartées* par l'action du champ électrique. Ce fait nous fournit le signe de la quan-

tité B, puisque d'après le tableau III, l'effet Stark ε vaut ici $\frac{2}{3}$ B. Pour que la fréquence de la résonance ($m_F = -3/2 \rightarrow m_F = -1/2$) soit augmentée, il faut d'après les courbes de découplage [1] que l'effet soit d'écarter les niveaux de $m_F$ négatif. B est donc *négatif*.

La figure 18 montre un exemple de déplacement des résonances Zeeman à la fréquence de 380 Mc/sec par un champ électrique de 39 kV/cm.

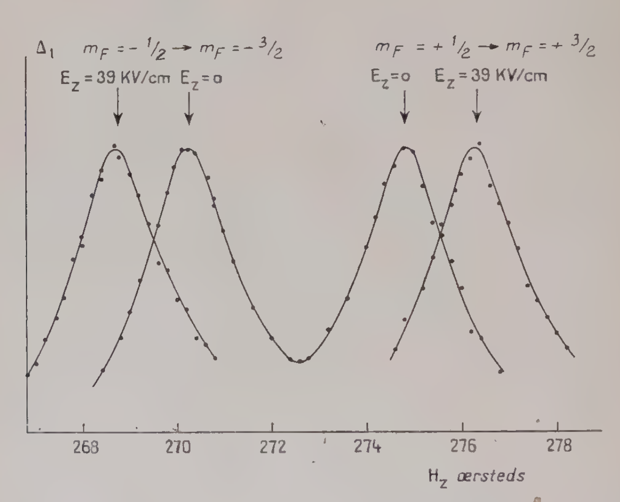



Fig. 18. — Déplacement des résonances de $Hg^{199}$, F = 3/2 pour un champ électrique $E_z = 39$ kV/cm. Fréquence de 380 Mc/s.

L'écartement Δν des raies, qui correspond pour $E_z = 0$ à la structure hyperfine vaudra lorsqu'on ajoute le champ électrique E :

$$\Delta\nu = \nu' . \frac{\nu'}{\eta} + 2\varepsilon = \nu' . \frac{\nu'}{\eta} + \frac{4}{3} BE_z^2. \qquad (4.33)$$

La courbe de variation de l'écartement des raies en fonction du carré du champ électrique est donc une droite.

La vérification a été effectuée de la façon suivante : sur le mélange enrichi à 73 p. 100 en $Hg^{199}$ on mesure l'effet Stark des isotopes *pairs* en opérant sur la résonance des 25 o/o d'isotopes pairs présents dans le mélange et on trace une droite analogue à celle de la figure 17 jusqu'à 45 kV/cm. A partir de cette droite on peut *a priori* tracer la droite

(1) Ces courbes de découplages qui montrent l'évolution des niveaux Zeeman en fonction du champ magnétique ont été données par J. BROSSEL, *Ann. de Phys.*, 1952, **7**, 622 ; p. 645 pour $Hg^{199}$ et p. 648 pour $Hg^{201}$.

théorique qui représente en fonction de $E_z^2$ la variation de la séparation $\Delta\nu$ des deux résonances de $Hg^{199}$, sans faire aucune mesure relative à $Hg^{199}$. C'est ce que l'on a fait sur la figure 19. La droite a pour pente 4 B/3, déduite de la mesure de B sur les isotopes pairs ; son ordonnée à l'origine est tirée de (4.33) avec notre valeur de $\nu'$. Puis sur le *même tube* on mesure les résonances de $Hg^{199}$. Les points sur la figure 19 représentent ces mesures (en ordonnées, écartement $\Delta\nu$ des 2 résonances). L'accord entre théorie et mesures est bon, *les écarts sont inférieurs à 2 p. 100.*

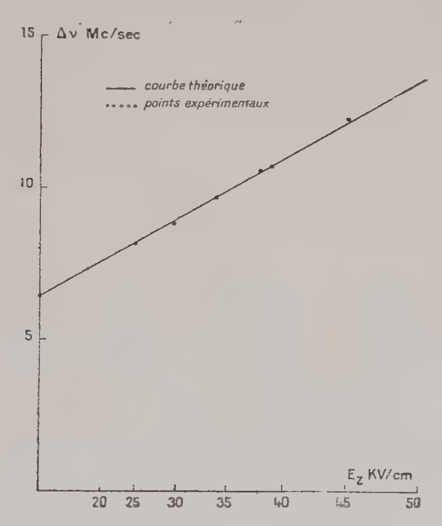



Fig. 19 — Effet Stark du niveau $6^3P_1$ de $Hg^{199}$.

Cet accord montre qu'il n'est pas possible de mettre en évidence des effets non inclus dans la formule (4.33) et dont la grandeur serait de l'ordre de 2 p. 100.

On pouvait cependant prévoir deux tels effets :

*a*) L'influence du champ magnétique telle qu'elle a été calculée au paragraphe 3 de ce chapitre. Le découplage de $\vec{I}$ et $\vec{J}$ est ici très faible ; le rapport $\frac{\nu'}{\tau_1}$ est inférieur à 2 p. 100 et il est normal qu'aucun effet de ce genre ne puisse être détecté.

*b*) La distorsion introduite dans la forme et la position des raies par le balayage en champ magnétique, que nous calculerons plus loin dans le cas de $Hg^{201}$. Les raies sont ici trop proches pour qu'un tel effet intervienne et, en effet, les deux raies sont bien symétriques.

Enfin nous avons constaté que les résonances ont même largeur en champ électrique nul et dans un champ électrique 45 kV/cm, avec une précision de 2 p. 100 : aucun élargissement de la raie dû à une influence du champ n'a été constaté.

**Effet Stark de l'isotope** $Hg^{201}$. — Le spin nucléaire de cet isotope est $I = 3/2$ ; le niveau $6^3P_1$ comprend donc trois niveaux hyperfins : $F = 1/2$ ; $F = 3/2$ ; $F = 5/2$.

Ici encore, l'excitation en lumière $\pi$ peuple également les niveaux $m_F = +1/2$ et $m_F = -1/2$. Donc les résonances :

$$(m_F = +1/2 \rightarrow m_F = -1/2)$$

ne seront observables dans aucun des 3 niveaux.

Nous avons donc étudié les six résonances :

$F = 3/2$ $m_F = +3/2 \rightarrow m_F = +1/2$ $m_F = -1/2 \rightarrow m_F = -3/2$
$F = 5/2$ $m_F = +5/2 \rightarrow m_F = +3/2$ $m_F = -3/2 \rightarrow m_F = -5/2$
$m_F = +3/2 \rightarrow m_F = +1/2$ $m_F = -1/2 \rightarrow m_F = -3/2$

Les résonances Zeeman $F = 5/2$ apparaissent, non résolues, à 50 Mc/sec sur le mercure naturel en excitation par une lampe à mercure naturel mais elles sont trop faibles pour qu'on puisse les mesurer. Aussi avons-nous observé toutes les résonances sur le mélange n° 3 enrichi à 72 p. 100 en $Hg^{201}$.

Les résonances ont une faible amplitude à cause, d'une part de la petitesse des différences de population entre les sous-niveaux de l'état excité, et du grand nombre de ces sous-niveaux, et d'autre part, à cause de la faible valeur, dans les deux cas $F = 3/2$ et $F = 5/2$, du facteur $\gamma^2$ qui intervient dans les formules d'intensité. Les mesures sont donc difficiles. Il est nécessaire d'utiliser un fort champ de radiofréquence. Les signaux à résonance ont une intensité deux à trois fois supérieure au bruit de fond. Dans le cas des résonances $F = 3/2$ les fluctuations provenaient surtout de la lampe excitatrice.

Les expériences étaient conduites de la façon suivante : on déterminait dans l'ordre le zéro (ou signal sans champ de haute fréquence), puis le signal avec le champ de haute fréquence et à nouveau le zéro : plusieurs mesures, 4 à 5 en moyenne, étaient faites successivement et la moyenne prise. Dans le cas des résonances $F = 5/2$ à 380 Mc/sec, on observait une dérive au moment où on ajoutait le champ de haute fréquence ; on prenait donc pour zéro la position d'équilibre du pont pour une valeur de $H_z$ loin de la résonance et le champ haute fréquence était laissé en permanence.

Chaque courbe était tracée plusieurs fois pour un champ $H_z$ croissant, puis décroissant, etc., afin de s'assurer de la cohérence des mesures.

Effet Back-Goudsmit. — Comme les niveaux hyperfins sont plus rapprochés que ceux de $Hg^{199}$, le découplage de $\vec{I}$ et $\vec{J}$ est plus rapide que pour $Hg^{199}$. Il est plus rapide dans le cas de $Hg^{201}$ pour le niveau $F = 3/2$ que pour le niveau $F = 5/2$. Les fréquences de transition sont les suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} F = 3/2 \left\{ \begin{array}{l} \nu\left(\frac{3}{2} \to +\frac{1}{2}\right) = \frac{2}{5}\,\nu'\left[1 + \frac{68}{15}\frac{\nu'}{\eta} + 6{,}25\left(\frac{\nu'}{\eta}\right)^2 + \dots\right] \\ \nu\left(\frac{1}{2} \to -\frac{1}{2}\right) = \frac{2}{5}\,\nu' \\ \nu\left(-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}\right) = \frac{2}{5}\,\nu'\left[1 - \frac{68}{15}\frac{\nu'}{\eta} + 6{,}25\left(\frac{\nu'}{\eta}\right)^2 + \dots\right] \end{array}\right. \\ F = 5/2 \left\{ \begin{array}{l} \nu\left(\frac{5}{2} \to +\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{5}\,\nu'\left[1 + \frac{9}{10}\frac{\nu'}{\eta} + \dots\right] \\ \nu\left(\frac{3}{2} \to +\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{5}\,\nu'\left[1 + \frac{9}{20}\frac{\nu'}{\eta} + \dots\right] \\ \nu\left(\frac{1}{2} \to -\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{5}\,\nu' + \dots \\ \nu\left(-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{5}\,\nu'\left[1 - \frac{9}{20}\frac{\nu'}{\eta} + \dots\right] \\ \nu\left(-\frac{3}{2} \to -\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{3}\,\nu'\left[1 - \frac{9}{10}\frac{\nu'}{\eta} + \dots\right] \end{array}\right. \end{array}\right\} \quad (4.34)$$

où $\nu'$ est la fréquence de Larmor, c'est-à-dire une quantité proportionnelle au champ $H_z$ et $\eta = -13\,575$ Mc/sec est l'intervalle hyperfin ($F = 5/2 \to F = 3/2$).

Résonance du niveau $F = 3/2$. — Toutes les mesures ont été effectuées à 142,65 Mc/sec à la température de 0° C.

La lampe excitatrice contenait de l'isotope $Hg^{198}$ pur afin de n'exciter que la composante $F = 3/2$. Le tube Stark était rempli du mélange n° 3.

Nous mesurons les largeurs et les déplacements des raies en œrsteds. Pour passer aux largeurs $\Delta\nu$ exprimées en Mc/sec, il faut utiliser les formules (4.34). On voit que la correspondance n'est pas linéaire.

Si la distance $\nu$ des niveaux est donnée par l'équation :

$$\nu = g_F \nu'(1 + \alpha\nu' + \beta\nu'^2) \tag{4.35}$$

un déplacement $\Delta\nu$ en fréquence correspondant à un déplacement $\Delta H$ mesuré en œrsteds, autour de la fréquence de résonance $\nu$ correspondant au champ $H_z$, correspondra à :

$$\Delta\nu = -\frac{\Delta H}{H}\,\nu\,\frac{1 + 2\alpha\nu' + 3\beta\nu'^2}{1 + \alpha\nu' + \beta\nu'^2}. \tag{4.36}$$

Ainsi, nous devons nous attendre à ce que les résonances n'aient pas la même largeur, mesurées en œrsteds.

Les deux résonances sont complètement résolues et en général les

mesures ont été conduites de façon indépendante sur l'une et sur l'autre.

La forme théorique de la raie est une forme de Lorentz comme nous l'avons vu. Une détermination de la « durée de vie apparente » $T_e$ a été faite à la température de 0° C sur chacune des résonances avec pour résultat :

Résonance $m_F = + 3/2 \rightarrow m_F = + 1/2$ $T_e = 1{,}30 . 10^{-7}$ sec
$m_F = - 3/2$ $m_F = - 1/2$ $T_e = 1{,}20 . 10^{-7}$ sec

Ces mesures sont discutables à cause de leur difficulté intrinsèque et la question de la durée de vie apparente des isotopes impairs doit être complètement reprise à la fois du point de vue théorique et du point de vue expérimental.

L'effet Stark a été observé sur les deux raies du niveau. La séparation des électrodes était 4 mm et le champ $E_z$ maximum 82 kV/cm.

Comme dans le cas de $Hg^{199}$ les raies sont déplacées. La résonance ($m_F = - 3/2 \rightarrow m_F = - 1/2$) qui correspond d'après l'équation (4.34) au champ magnétique le plus grand (contrairement au cas de $Hg^{199}$, $F = 3/2$) est déplacée vers les champs magnétiques les plus grands.

La résonance ($m_F = 3/2 \rightarrow m_F = 1\ 2$) qui correspond au champ magnétique le plus faible est déplacée vers les champs magnétiques les plus faibles. Le résultat est donc encore une fois un *écartement* des

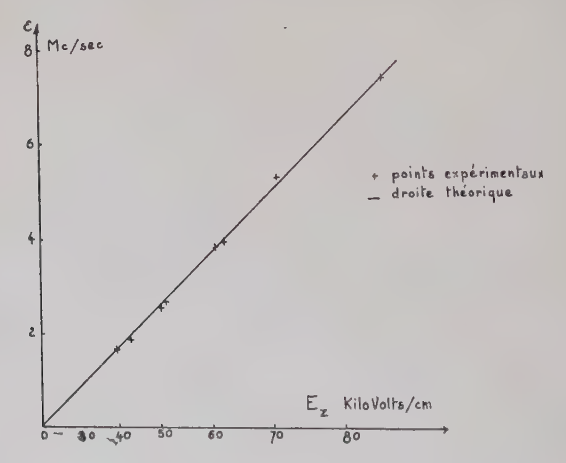



Fig. 20. — Effet Stark du niveau $6^3P_1$ de $Hg^{201}$.
Résonance $F = 3/2$, $m_F = + 1/2 \rightarrow m_F = + 3/2$.

résonances sous l'action du champ électrique. Ce fait confirme le signe de la quantité B : d'après le tableau III, l'effet Stark ε vaut ici — 8/15 B. Pour que la fréquence de la résonance ($m_F = - 3/2 \rightarrow m_F = - 1/2$)

soit diminuée, il faut que l'effet soit de rapprocher les niveaux de $m_F$ négatif. B doit donc être négatif.

La vérification de la valeur numérique — 8/15 a été opérée, de la même façon que sur l'isotope $Hg^{199}$, sur le mélange n° 3 enrichi en $Hg^{201}$ : on mesure l'effet Stark des isotopes pairs en opérant sur la résonance des 25 p. 100 d'isotopes pairs présents dans le mélange (en fait les résonances sont surtout dues à $Hg^{202}$ dont la concentration est 17 p. 100) et on trace une droite analogue à celle de la figure 17

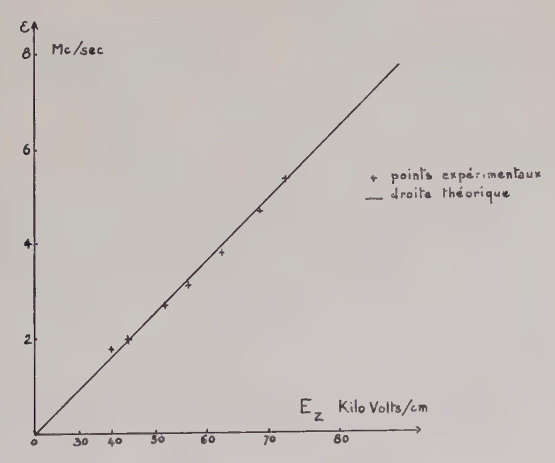



Fig. 21. — Effet Stark du niveau $6^3P_1$ de $Hg^{201}$.
Résonance $F = 3/2$, $m_F = -1/2 \rightarrow m_F = -3/2$.

jusqu'à 80 kV/cm. A partir de cette droite on peut tracer *a priori* la droite théorique donnant la variation de la position de la raie en fonction du carré du champ $E_z$. C'est ce que l'on a fait sur les figures 20 et 21. Les droites ont pour pente 8/15 B, déduite de la mesure de B sur les isotopes pairs. On a tenu compte de la correction (4.36) qui s'élève à 10 p. 100 pour la résonance ($m_F = 3/2 \rightarrow m_F = 1/2$) et à 14 p. 100 pour la résonance ($m_F = -3/2 \rightarrow m_F = -1/2$).

Puis sur le même tube on mesure les résonances de $Hg^{201}$. Les points sur la figure 20 représentent les mesures de la résonance :

$$(m_F = +3/2 \rightarrow m_F = +1/2);$$

sur la figure 21 les mesures de la résonance ($m_F = -3/2 \rightarrow m_F = -1/2$).

L'influence de l'effet Back-Goudsmit sur l'effet Stark hyperfin calculé au paragraphe 3 pourrait commencer à se faire sentir, étant donné la grandeur du découplage. Le calcul donne, un effet de $\frac{11}{30}\frac{\nu'}{r_1}$ c'est-à-dire

ici de 1 p. 100, ce qui est de l'ordre de grandeur de la précision des mesures.

La figure 22 montre un exemple de déplacement de la résonance ($m_F = + 3/2 \rightarrow m_F = + 1/2$) à la fréquence de 142,65 Mc/sec par un champ électrique $E_z$ de 67,5 kV/cm ; la figure 23 un exemple de déplacement de la résonance ($m_F = - 1/2 \rightarrow m_F = - 3/2$) par un champ $E_z$

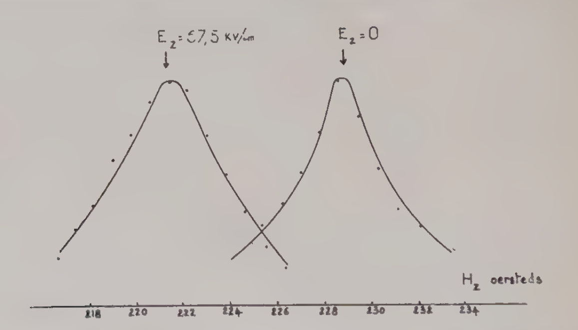



Fig. 22. — Déplacement et élargissement par le champ électrique de la résonance $Hg^{201}$, $F = 3/2$, $m_F : + \overrightarrow{1/2} + 3/2$.

de 67,5 kV/cm. On voit immédiatement apparaître, en contraste avec les résonances observées sur tous les autres isotopes, un *élargissement* des résonances *en présence d'un champ électrique*.

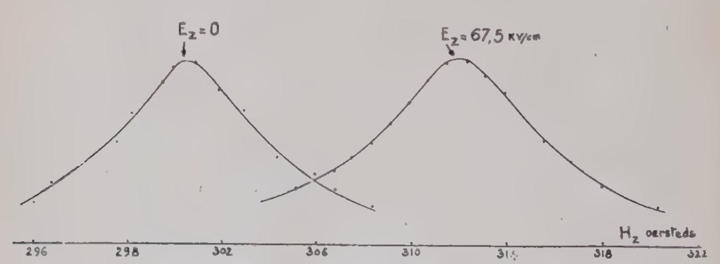



Fig. 23. — Déplacement et élargissement par le champ électrique de la résonance $Hg^{201}$, $F = 3/2$, $m_F$ : — 1/2 — 3/2.

Cet effet apparaît sur toutes les résonances $F = 3/2$ de l'isotope $Hg^{201}$. Sur la figure 24 on a porté en fonction du carré de $E_z$ le rapport de la largeur de la raie Zeeman à la largeur de la raie Stark, mesurées l'une et l'autre au cours de la même expérience.

Les ($o$) représentent les résonances : ($m_F = - 3/2 \rightarrow m_F = - 1/2$), les (+) les résonances ($m_F = + 3/2 \rightarrow m_F = + 1/2$).

On ne constate pas de différence systématique entre les deux types de résonance.

En dépit de la difficulté des mesures cet effet nous semble réel. Il nous paraît souhaitable que les expériences soient reprises sur ce point.

L'effet n'était pas lié à des inhomogénéités du champ électrique puisque la vérification de la forme de raie des isotopes pairs, décrite au chapitre III, a été effectuée ensuite sur le même tube, le même mélange et nous avons déjà vu qu'aucun élargissement par le champ électrique n'avait été constaté.

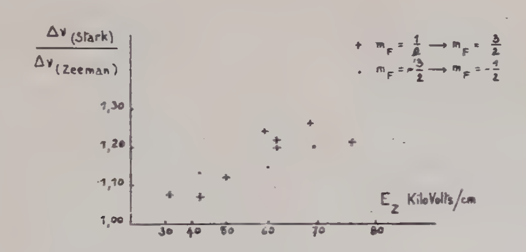



Fig. 24. — Elargissement des résonances $Hg^{201}$, $F = 3/2$ par le champ électrique.

Résonance du niveau $F = 5/2$. — Toutes les mesures ont été effectuées à 380 Mc/sec, à la température de 0° C.

La lampe excitatrice contenait soit du mercure naturel soit, un mélange enrichi en isotope $Hg^{204}$ afin de n'exciter que la composante $F = 5/2$. Les 4 résonances sont presque complètement résolues. Elles sont identifiées grâce aux formules (4.34).

Nous n'avons tenté aucune mesure du paramètre $T_e$ dans ce cas.

En excitation par le mercure naturel les composantes :

$$(m_F = 3/2 \rightarrow m_F = 1/2) \quad \text{et} \quad (m_F = -1/2 \rightarrow m_F = -3/2)$$

n'apparaissent pas. Les deux composantes :

$$(m_F = -5/2 \rightarrow m_F = -3/2) \quad \text{et} \quad (m_F = 3/2 \rightarrow m_F = 5/2)$$

ont la même intensité.

La figure 25 représente les résonances en excitation par une lampe à isotope $Hg^{204}$. Les flèches indiquent la position théorique des résonances calculée depuis les équations (4.34). L'étalonnage de l'échelle des abscisses se fait grâce à la résonance magnétique des isotopes pairs. La différence entre valeurs calculées et observées est inférieure à $10^{-3}$. La séparation des raies par ordre de champ magnétique croissant vaut : 8,37 ; 18,74 ; 9,97 œrsteds.

On voit que les résonances extrêmes n'ont plus la même intensité. L'intensité relative des 4 résonances est, par ordre de champ magnétique croissant :

$\Delta m_F$ : 5/2 → 3/2 3/2 → 1/2 — 1/2 → — 3/2 — 3/2 → — 5/2.
2,6 1,3 1 3,8

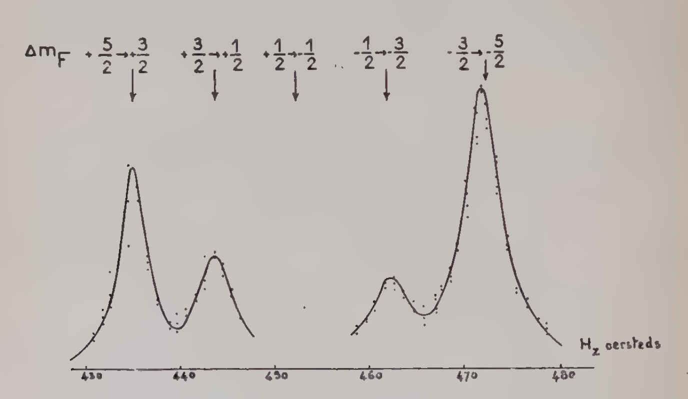



Fig. 25. — Résonances de $Hg^{201}$, $6^3P_1$, F = 5/2 à 380 Mc/s. Champ électrique nul.

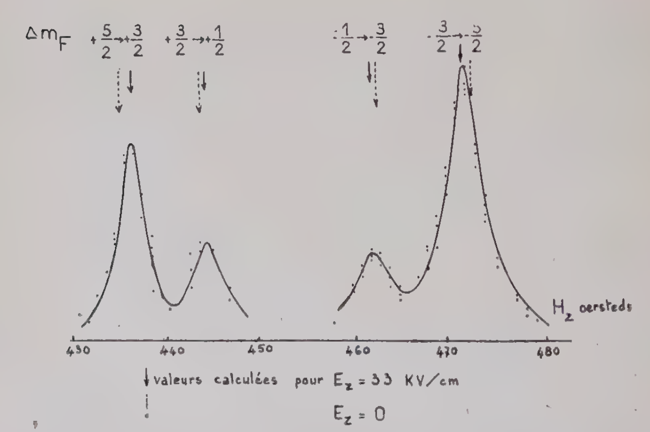



Fig. 26. — Mêmes résonances que dans la figure 25, avec champ électrique $E_z$ = 33 kV/cm. Les flèches en pointillé indiquent l'emplacement des maxima en absence de champ électrique.

Le rapport théorique de l'intensité relative des résonances ne peut être calculé car il dépend de la forme de la raie excitatrice, que nous ignorons. En excitation « broad line », à saturation, le rapport devrait

être 4, 1, 1, 4 d'après les probabilités de transitions optiques. L'influence du facteur $\gamma^2$ diminuerait de quelques centièmes l'intensité des résonances du côté des champs magnétiques croissants.

L'effet Stark a été observé sur les 4 raies du niveau. La séparation des électrodes était 7 mm et nous n'avons pas pu dépasser un champ électrique $E_z$ de 41 kV/cm. Les 4 raies sont déplacées. La figure 26

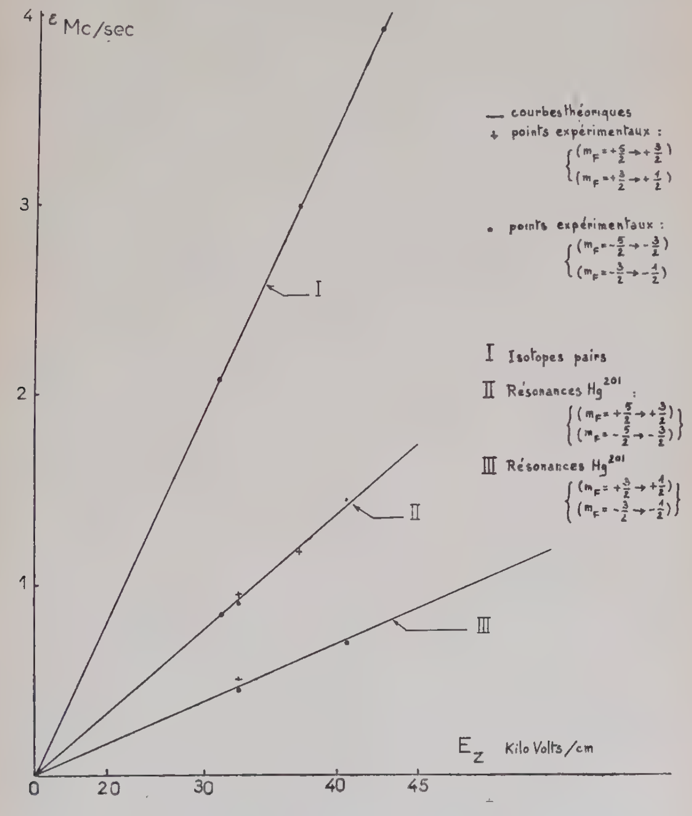



Fig. 27. — Effet Stark du niveau $6^3P_1$, $F = 5/2$ de $Hg^{201}$.

représente l'effet d'un champ $E_z$ de 33 kV/cm. Sur la figure les flèches longues montrent la position des raies en champ électrique nul comme sur la figure 25. Les flèches courtes montrent la position, calculée par les formules du tableau III, des résonances dans un champ électrique $E_z$ de 33 kV/cm. Les courbes sont le résultat des mesures. On voit que

l'accord est satisfaisant. Les deux résonances ($m_F = 5/2 \rightarrow m_F = 3/2$) et ($m_F = 3/2 \rightarrow m_F = 1/2$) sont déplacées dans la direction des champs magnétiques forts et les deux résonances ($m_F = -5/2 \rightarrow m_F = -3/2$) et ($m_F = -3/2 \rightarrow m_F = -1/2$) dans la direction des champs magnétiques faibles.

Le résultat est ici un *rapprochement* des résonances les unes vers les autres. Ceci confirme encore une fois le signe de B : d'après le tableau III, l'effet Stark vaut ici :

+ 2 B/5 pour les résonances ($m_F = -5/2 \rightarrow m_F = -3/2$) et ($m_F = +5/2 \rightarrow m_F = +3/2$) ;
+ B/5 pour les résonances ($m_F = -3/2 \rightarrow m_F = -1/2$) et ($m_F = +1/2 \rightarrow m_F = +3/2$). On voit que B est bien négatif.

La vérification des valeurs numériques 2/5 et 1/5 a été effectuée de la même façon que sur les autres résonances. Le résultat est porté sur la figure 27. La courbe (I) représente les mesures d'effet Stark d'isotopes pairs. Les courbes (II) et (III) en sont déduites d'après le tableau III pour les 2 types de résonance ($m_F = \pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ ; $m_F = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$). Les points sont les résultats des mesures.

La précision est trop médiocre pour que l'on doive tenir compte soit de l'effet du champ magnétique $H_z$ qui pourtant n'est pas négligeable puisque $H_z$ atteignait 480 œrsteds, soit de l'effet de courbure des niveaux.

Dès que le champ $E_z$ augmente, les résonances extrêmes qui ont un déplacement Stark deux fois plus grand que les résonances centrales, empiètent sur celles-ci et la détermination de l'effet Stark devient très incertaine.

On peut seulement dire que l'ordre de grandeur des résonances, donné par le tableau III, a été confirmé avec des erreurs possibles de 20 p. 100.

**Conclusion.** — Nous avons mesuré tous les déplacements Stark que notre technique permet d'atteindre et dans tous les cas, les valeurs observées ont coïncidé avec les valeurs calculées aux erreurs d'expérience près. Nous pouvons donc considérer que nous comprenons le phénomène en ce qui concerne la position des niveaux. En ce qui concerne la largeur des résonances, nous n'avons élucidé que les problèmes relatifs aux isotopes pairs. La question de la largeur de raie des isotopes impairs (notamment l'élargissement des résonances de $Hg^{201}$ sous l'effet d'un champ électrique, encore très incertain) appelle une étude plus poussée, dont le fil directeur serait probablement l'influence de la diffusion multiple, comme pour les isotopes pairs.

Quelques résultats partiels de ce travail ont fait l'objet de publications antérieures (32).

## Conclusions générales.

Les principaux résultats obtenus sont donc, en résumé :

— Observation de l'effet Stark du niveau $6^3P_1$ des isotopes pairs du mercure par résonance magnétique et mesure de l'effet à 2,5 p. 100 près, de 10 à 70 kV/cm. A cette précision près l'effet Stark se révèle exactement quadratique. La différence des déplacements des niveaux $m = 0$ et $m = \pm 1$ vaut $\Delta E = 21,3 \pm 0.5$ Mc/sec pour 100 kV/cm.

— Découverte de la variation du paramètre $T_e$ ou « durée de vie apparente » du niveau en fonction de la pression partielle des isotope, de mercure ; cet effet, dû à la diffusion multiple avec cohérence de phases permet d'obtenir des raies plus fines que la largeur naturelle.

— Mesure de la vraie durée de vie du niveau $6^3P_1$ pour les isotopes pairs $\tau = 1,19 \cdot 10^{-7}$ sec.

— Théorie de la forme des raies de résonance magnétique quand le champ de haute fréquence met en intercommunication 3 niveaux excités non équidistants et vérification expérimentale complète de la théorie.

— Calcul de l'effet Stark d'un isotope de spin nucléaire I connaissant l'effet Stark d'un isotope de spin 0 et vérification expérimentale complète des formules obtenues dans le cas des isotopes impairs du mercure ($I = 1/2$, $I = 3/2$).

## BIBLIOGRAPHIE

(1) K. H. Althoff et H. Kruger. — *Naturw.*, 1954, **41**, 368.
K. H. Althoff. — *Zeit. Phys.*, 1955, **141**, 33.
H. Kruger et A. Meyer-Berkhout. — *Naturw.*, 1955, **42**, 94.
A. Meyer-Berkhout. — *Zeit. Phys.*, 1955, **141**, 185.
G. J. Ritter et G. W. Series. — *Proc. Phys. Soc.*, A. 1955, **68**, 450.
P. Sagalyn. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 885.
(2) H. Angenetter. — *Naturw.*, 1943, **31**, 113.
F. Gabler. — *Naturw.*, 1943, **31**, 42.
H. Kopfermann et W. Paul. — *Zeit. Phys.*, 1943, **120**, 545.
(3) C. Besset, J. Horowitz, A. Messiah et J. Winter. — *Journ. de Phys. et Rad.*, 1954, **15**, 251.
(4) F. Bitter et J. Brossel. — Technical Report no 176, *Research Laboratory of Electronics*, Mass. Inst. of Techn., 1950.
(5) F. Bitter et J. Brossel. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 308.
J. Brossel. — *Thèse Paris*, 1952 : *Ann. de Phys.*, 1952, **7**, 622.
(6) Blatt et Weisskopf. — *Theoretical nuclear physics*, 1952, 789.
(7) E. Brannen, F. Hunt, R. Adlington, R. Nicholls. — *Nature*, 1955, **175**, 810.

(8) P. Brazdziunas. — *Ann. der Phys.*, 1930, **6**, 739.
(9) H. P. Broida et O. Oldenberg. — *Journ. Opt. Soc. Amer*, 1950, **40**, 381.
(10) J. Brossel et A. Kastler. — *Comptes Rendus Ac. Sc*, 1949, **229**, 1213.
(11) R. H. Dicke. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 99.
(12) B. T. Feld et W. Lamb Jr. — *Phys. Rev.*, 1945, **65**, 15.
(13) P. H. Garrett. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 779.
(14) R. Gebauer et H. Steul. — *Zeit. Phys.*, 1949, **126**, 465.
(15) W. Gerlach et F. Paschen. — *Phys. Zeit.*, 1914, **15**, 489.
(16) W. Grotrian et G. Ramsauer. — *Phys. Zeit.*, 1927, **28**, 846.
R. Ladenburg. — *Zeit. Physik*, 1924, **28**, 51 (voir aussi référence (2).
(17) M. A. Guiochon, J. E. Blamont et J. Brossel. — *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1956, **243**, 1859 et *Journal de Phys. et Rad.*, 1957, **18**, 99.
(18) W. Hanle. — *Zeit. Phys.*, 1926, **35**, 346.
(19) T. Holstein. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1212.
T. Holstein, D. Alpert, A. O. Mc Coubrey. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1257 ; 1951, **82**, 567 ; 1952, **85**, 985.
(20) J. Lamare. — Dipl. d'Et. Sup., Paris, 1952.
(21) H. A. Lorentz. — *Kom. Acad. Wetenschaffen Amsterdam Verol.*, 1905-1906, **14**, 518.
(22) W. Low et C. H. Townes. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1295.
(23) E. Majorana. — *Nuovo Cimento*, 1932, **9**, 43.
(24) S. Mrozowski. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 845 ; *Bull. Inter. Acad. Pol. Sc. A.*, 1930, 464.
(25) I. I. Rabi, W. F. Ramsey et J. Schwinger. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1954, **26**, 167.
(26) H. Schuler et J. E. Keyston. — *Zeit. f. Phys.*, 1931, **72**, 423.
H. Schuler et E. G. Jones. — *Zeit. f. Phys.*, 1932, **74**, 631.
(27) H. Schuler et Th. Schmidt. — *Zeit. f. Phys.*, 1935, **98**, 239.
(28) H. W. Skinner. — *Proc. Roy. Soc.*, 1926, **112**, 642.
(29) F. Suppe — *Zeit. f. Phys.*, 1939, **113**, 18.
(30) V. Weisskopf. — *Ann. der Phys.*, 1931, **9**, 23.
(31) American Patent nº 2 522 531 du 19 septembre 1950.
(32) J.-E. Blamont et J. Brossel. — *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1954, **238**, 1487 et 1956, **243**, 2038.
J.-E. Blamont et J. M. Winter. — *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1957, **244**, 332.
(33) J. Brossel. — *Cahiers de Physique*, 1956, nº 65, 59.
A. Kastler. — *Proc. Phys. Soc.*, A 1954, **67**, 853 et *J. Opt Soc. Am.*, juin 1957, **47**, nº 6.

---

*Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1957, 3e TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 2637, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, Nº 3618. — 10-1957.

# ÉMISSIONS ANORMALES ISSUES DE QUELQUES RADIOÉLÉMENTS

Par Mlle Marie ADER

## INTRODUCTION

Les émulsions photographiques exposées à des solutions de sels de polonium, thorium, radio-actinium, radium, à des dépôts actifs sur divers métaux lourds de ces mêmes éléments ainsi que de radium D, de plutonium et à l'uranium métal, enregistrent, outre les rayonnements connus, des traces de rayons de longueur anormale. Ces traces ont un parcours pouvant dépasser 300 μ dans la plaque photographique correspondant à plus de 60 cm dans l'air (1) (10).

### Techniques et dispositifs expérimentaux.

1° ***Méthode des tubes.*** — Une technique nouvelle de « plaques à tubes » s'est avérée intéressante dans la recherche d'événements rares et aussi dans l'étude d'éléments faiblement radio-actifs (1).

Préparation des plaques a tubes. — Des tubes de verre sans potassium (le potassium a une très faible activité β), sont étirés de manière à

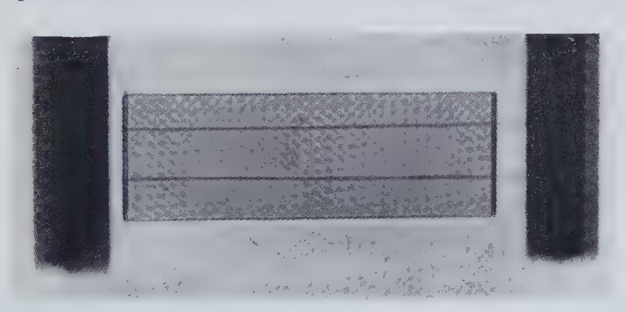


Fig. 1. — Disposition des tubes sur la plaque.



ion périodique bimestrielle.

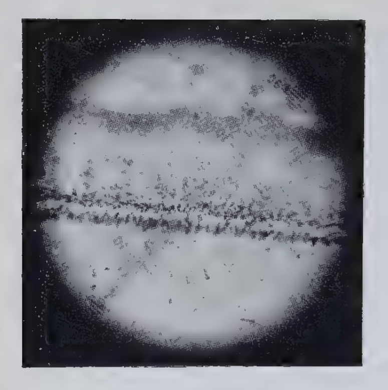


Fig. 2. — Aspect d'un tube hérissé de traces de rayons $\alpha$.

devenir des capillaires aussi fins que possible, moins de 10 $\mu$ de diamètre total, 1 à 2 $\mu$ d'épaisseur de paroi. Ils sont remplis par capillarité de la solution à étudier puis fermés à la lampe et disposés sur des lames de verre spécialement préparées à recevoir l'émulsion liquide. Des tubes capillaires identiques, mais non remplis de solution, sont placés sur les plaques à côté des autres : ce sont les « tubes témoins ». Les tubes témoins peuvent aussi contenir de l'eau distillée ou de l'eau acidulée, solvant du radioélément. Pour opérer plus aisément, on peut disposer l'ensemble comme l'indique la figure 1. Les plaques sont placées entre deux « guides » creusés régulièrement d'encoches où

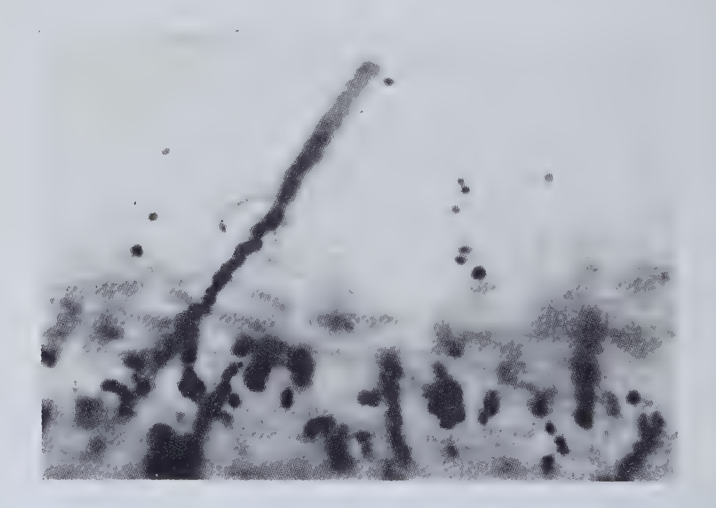


Fig. 3. — Traces de grand parcours et de rayons $\alpha$ sur la surface du tube.

s'enchâssent les tubes que le moindre souffle suffirait à déplacer. L'émulsion répandue sur les plaques ainsi préparées, enferme les tubes dans son épaisseur et enregistre les rayonnements éventuellement émis. Lorsque la solution est très active, il est préférable de couler l'émulsion



Fig. 4. — Traces de rayons α et trace de grand parcours émergeant d'un tube rempli d'une solution de sel de Po.

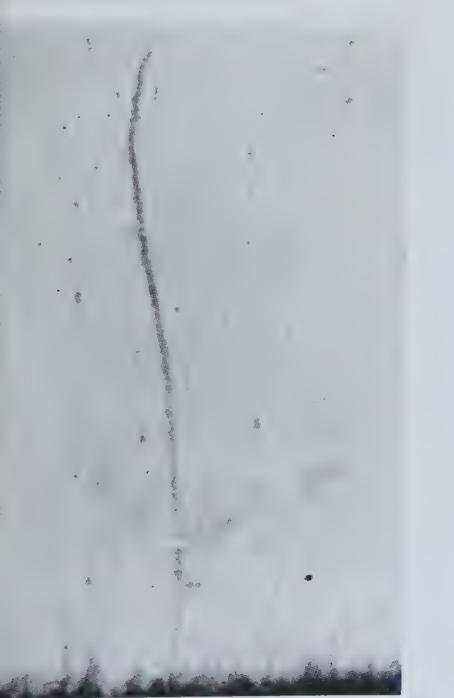


Fig. 5. — Traces de grand parcours et de rayons α émergeant de tubes remplis d'une solution d'un sel de polonium.

sur les tubes vides et de ne les remplir que lorsque la plaque est sèche. Ceci évite l'inconvénient des émulsions humides : elles enregistrent des traces pouvant mesurer jusqu'au double de leur longueur réelle. Après séchage les plaques sont gardées à l'abri de la lumière, de l'humidité et du rayonnement cosmique pendant le temps nécessaire à l'apparition des événements cherchés. Les plaques à tubes se développent normalement par les méthodes courantes.

Examen des plaques a tubes. — Au microscope les tubes apparaissent hérissés de traces formant une gaine foncée à aspect de velours, très



Fig. 6. — Traces d'électrons sortant d'un tube contenant une solution de carbonate de Na au $^{14}C$.

ionisantes, épaisses et rectilignes dans le cas de radioéléments émetteurs de rayons $\alpha$, plus déliées et contournées dans le cas des radioactivités $\beta$. Les figures (2), (3), (4) montrent la surface de tubes contenant une solution d'un sel de polonium ; parmi d'abondantes traces de rayons $\alpha$ on voit une trajectoire beaucoup plus grande que les autres. Sur la figure (5) on distingue les bords du tube signalés par la « frange » des rayons $\alpha$. Les particules $\beta$ d'une solution de carbonate de sodium au carbone 14 traversent les parois du tube de la figure (6).

Valeur de la méthode. — Ces plaques offrent l'avantage d'un examen facile et rapide ; on suit au microscope la trace d'un tube et on note au fur et à mesure les événements rencontrés sur toute sa longueur. A l'aide de la vis micrométrique de profondeur on peut explorer

le pourtour du tube. La mesure du diamètre et de l'épaisseur des parois s'obtient en faisant la mise au point sur la plus grande dimension du tube. Il est donc possible de connaître :

1° la quantité de radioélément introduite dans une portion considérée du tube ;

2° le temps d'exposition de la plaque ;

3° le nombre de traces émises pendant ce temps. De ces données on déduit la période de l'élément envisagé. A l'aide de tubes de très faible épaisseur, 4 ou 5 μ, la précision des mesures est plus grande, mais le nombre d'événements est plus faible.

Les trajectoires sortant du tube dans toutes les directions, les meilleures observations devront porter sur des traces normales à la paroi et prises dans la plus grande section du tube. Les densités du verre et de la solution sont approximativement celles de l'émulsion. Si le tube a 10 μ de diamètre total, 3 μ d'épaisseur de paroi, l'erreur maximum commise sur la mesure de la longueur des traces est de 7 μ, c'est-à-dire faible dans le cas des très longues traces.

Cette technique, si elle ne permet pas la grande précision des autres méthodes, a l'avantage, outre une exploration aisée et rapide, d'introduire au sein de l'émulsion tous les éléments quelles que soient leur nature et leur concentration, sans risquer de modifier la sensibilité de la gélatine. En prenant les précautions nécessaires pour éviter l'effacement de l'image latente, l'exposition peut durer aussi longtemps que l'expérience l'exige. Le moindre événement ne peut passer inaperçu dans le temps relativement court de l'examen d'un tube. Les plaques à tubes seront intéressantes pour déceler des phénomènes peu fréquents et pour mettre en évidence des réactions nucléaires rares et lentes.

2° ***Exposition de plaques dans l'air et en incidence rasante.*** — La source et l'émulsion sont dans l'air à la température du laboratoire et à la pression normale. Le dispositif est le suivant : un mince dépôt radioactif sur lame de Pt, d'Au, d'Ag ou de Ni est séparé de la plaque sensible soit par une couche d'air, soit par un écran du métal constituant le porte-source. Ces écrans sont calibrés et leur pouvoir d'arrêt vis-à-vis des particules ionisantes est connu. La plaque photographique faiblement inclinée reçoit le rayonnement en incidence presque rasante (fig. 7).

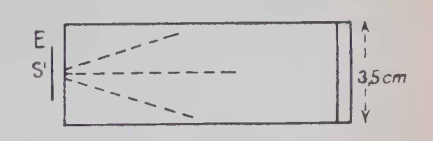



Fig. 7. — Aspect des traces dans les plaques.

3° ***Essais d'expériences dans le vide, difficultés rencontrées*** (15). — Le polonium se sublimant dans le vide à toute température, une source a été choisie très faible : 1 μC déposée sur une mince lame d'argent. Le parcours des particules ionisantes croît en raison inverse de la pression ambiante, jusqu'à devenir illimité dans le vide. Afin de soustraire les plaques photographiques à des particules ionisantes résultant de l'action des rayons α sur l'atmosphère de « la boîte à vide », l'émulsion était recouverte d'un volet mobile pouvant glisser et découvrir la plaque au moment où le degré de vide suffisant était atteint. Ce vide de 0,02 mm de mercure a été maintenu pendant 18 heures à l'aide d'une pompe à palettes. Une plaque témoin est restée à l'extérieur de l'appareil pendant toute la durée de l'irradiation, tandis qu'une exposition antérieure, dans les mêmes conditions de temps et de vide mais sans source, a permis de vérifier que l'appareil n'était pas contaminé au moment de l'expérience.

L'ÉTUDE DES PLAQUES A MONTRÉ : 1° *que dans ce degré de vide*, avec une source très faible, il n'y a pas arrachement sensible d'atomes de polonium de la source ;

2° *à l'aide d'une statistique* de 450 trajectoires, un nombre infime de traces plus courtes ; la pénétration d'atomes de polonium dans le support, pour une source faible est donc nulle. Les traces s'enfoncent également dans l'émulsion, quelques-unes se superposent sur une partie de leur trajet. Il est aisé de les distinguer à l'épaisseur plus noire de la portion commune ; à un fort grossissement on perçoit les deux couches de grains. D'autres trajectoires sont placées bout à bout ; on voit alors, grâce à une habitude de l'œil, que les extrémités en contact n'ont pas la même densité de grains. Une dizaine de traces dans la plaque, nettement plus longues, ne peuvent être attribuées, d'après le bilan des énergies, ni à des traces bout à bout, ni à un proton projeté. Le petit nombre d'événements ne permettant pas une conclusion suffisante, l'expérience a été reprise avec des plaques Kodak, très peu sensibles aux protons, et pendant une durée de 60 heures. Mais une grave difficulté s'est présentée, les émulsions Kodak supportent mal le vide, elles se sont écaillées et détachées par parcelles de leur support de verre. Je me suis donc limitée à l'étude de ces grands rayons à l'aide d'émulsions Ilford, sources et plaques étant dans l'air à la température et à la pression du laboratoire.

## Etude du polonium.

Le polonium présente un rayonnement α à structure simple de 3,87 cm de parcours dans l'air et d'énergie 5,2 MeV. Il est considéré comme pratiquement exempt de rayons β et γ. Cependant quelques auteurs ont signalé :

1° ***Une faible radiation*** $\gamma$ et l'existence d'une raie d'énergie 0,773 MeV et d'intensité $1,8 \pm 0,14.10^{-5}$ *quanta* par particule $\alpha$ (8).

2° ***Une émission d'électrons*** d'intensité 1,6 pour $10^6$ désintégrations $\alpha$ qui semblerait provenir soit de la conversion interne des rayons $\gamma$, soit d'un processus de Migdal : ionisation de l'atome par suite de la désintégration $\alpha$ (10).

3° ***Une émission de rayons*** H (4). — Les sources de $P_0$ émettent des rayons H : protons projetés par les particules $\alpha$ dans l'humidité de l'atmosphère ou dans l'hydrogène occlus dans le support. Il paraîtrait aussi vraisemblable qu'un corps riche en hydrogène tel qu'un hydrure de $P_0$ se forme dans la source.

*Mesure de l'énergie et du parcours de ces protons.* — Un calcul simple permet d'évaluer l'énergie et le parcours des protons projetés en fonction de l'énergie et du parcours du rayon $\alpha$ projetant. On n'envisagera que les projections « en avant », c'est-à-dire le cas où le proton reçoit le maximum d'énergie :

$m$ et $v$ étant la masse et la vitesse du corpuscule incident,
M et V celles du proton projeté,
$m$ et $v_1$ celles du noyau de recul.

Le choc est élastique, il y a conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement; le noyau heurté, partant du repos, se met en mouvement avec une vitesse de :

$$V = \frac{2mv}{M + m},$$

$m$, masse de la particule $\alpha$, vaut 4 fois la masse M du proton, donc :

$$V_p = \frac{8}{5} v_\alpha$$

et :

$$E_p = \frac{1}{2} MV^2 = \frac{16}{25} \text{ de } \frac{1}{2} mv^2.$$

L'énergie du proton est donc : $E_p = \frac{16}{25} e_\alpha$ ; $e_\alpha$ est l'énergie de la particule $\alpha$ incidente. Les rayons $\alpha$ du $P_0$ ayant une énergie de 5,2 MeV, l'énergie maximum des protons qu'ils projettent est :

$$E_p = 3,3 \text{ MeV}.$$

Le parcours $r$ est proportionnel au cube de la vitesse :

$$\frac{r_\alpha}{rp} = \frac{v_\alpha^3}{V_p^3} = \frac{5^3}{8^3}.$$

$rp = r_\alpha \times \frac{512}{125}$, soit environ $4 \times r_\alpha$.

Le parcours maximum des protons projetés par les rayons α du $P_0$ est environ 16 cm dans l'air soit 88 μ dans l'émulsion photographique.

4° ***L'émission de protons provenant de la transmutation de l'azote par les rayons α du polonium.*** — Sous le choc de particules α, les noyaux de certains éléments légers sont désintégrés avec émission de corpuscules. Dans le cas de l'azote on a la réaction :

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}H \rightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H + Q \; ; \quad \text{avec} \quad Q = -1{,}26.$$

Le noyau résultant $^{17}O$ emporte une faible quantité d'énergie, la particule émise est un proton. Cette émission a lieu non seulement vers l'avant (comme dans le cas d'un choc élastique où l'angle de déviation est inférieur à 90°), mais dans toutes les directions, notamment vers l'arrière, faisant des angles supérieurs ou égaux à 90° avec la direction des rayons α incidents. Lorsque les rayons α ont 7 cm de parcours dans l'air, le proton dirigé vers l'avant a un parcours maximum de 40 cm ; dirigé à 90° son parcours maximum est de 24 cm, dirigé en arrière il est de 18 cm dans l'air à 15° à la pression normale (12).

Si la particule transmutante est un rayon α du $P_0$ d'énergie 5,2 MeV, l'énergie du proton, compte tenu du noyau projeté $^{17}O$, est :

$$E_p = E_\alpha + Q - E(O^{17}),$$
$$E_p = 3{,}61 \text{ MeV}$$

qui correspond à un parcours maximum vers l'avant de 18 cm dans l'air et environ à 102 μ dans l'émulsion photographique. La fréquence du phénomène (12) serait de 18 désintégrations, avec libération de protons pour $10^6$ particules α, lorsqu'on envisage le rayonnement α du radium $c'$ de 7 cm de parcours dans l'air et d'énergie 7,69 MeV.

5° ***L'émission de particules de grands parcours.*** — Dès 1950 des particules de longueur anormale sont constatées dans les plaques exposées aux sources de $P_0$ ; elles sont confirmées par la suite par divers auteurs (9), (11), (14). Des essais d'étude de leur nombre, leur nature, leur origine ont été entreprises.

Une moyenne de patientes mesures a conduit à la valeur très approximative, qui n'est qu'un ordre de grandeur de 1 rayon de grand parcours pour 300 000 à 500 000 rayons α du $P_0$. Les rayons de très grands parcours dépassant 120 μ représentent 12 à 15 pour 1 000 des précédents, soit 0,5 à 1 très grande particule pour $10^7$ rayons α connus. Il semblerait cependant que ces nombres varient avec l'âge de la source.

Les méthodes classiques de discrimination des particules : emploi d'émulsions spéciales, sous développements, comptage de grains de la trace, ont été utilisées pour essayer de déterminer la nature de ces particules. Il semblerait qu'elles soient formées en grande partie par des

protons sans que soit exclue la présence de particules α. Le phénomène étant rare, il nécessite de très longues expositions et alors divers facteurs de désensibilisation des émulsions rendent cette étude très délicate.

***Discussion sur l'émission possible d'une source de polonium*** (15). — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — La source de $P_0$ de 7 mC est un disque de 5 mm de diamètre déposé sur un support de plexiglas. L'irradiation faite selon le schéma ci-contre a duré une première fois 15 minutes, une deuxième fois 48 heures. Un écran d'or équivalent à 13 cm d'air est placé entre la source et la plaque photographique inclinée à 10°. Seules les trajectoires L situées à 7 cm de la source et mesurant plus de 13 μ dans l'émulsion sont considérées (fig. 8).

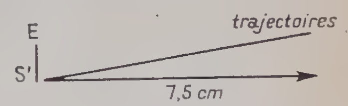



Fig. 8. — Plaque inclinée; les trajectoires considérées sont à l'extrémité opposée à la source.

On enregistre une trace dépassant 13 μ au bout de 15 minutes, 235 traces au bout de 48 heures, ce qui donne environ 1,22 trace en 15 minutes.

I. — *Calcul du nombre de rayons α produits par la source en 15 minutes* :

$$N_{\alpha P_0} = 7 \times 3,8 \times 10^7 \times 60 \times 15 = 2,4 \times 10^{11}.$$

Calcul de l'angle solide pour la région considérée :

$$\frac{\omega}{4\pi} = \frac{2,5 \text{ cm} \times \text{épaisseur de l'émulsion}}{4\pi R^2},$$

$$= \frac{2,5 \text{ cm} \times 10\ \mu}{4\pi \times 7,5^2}$$

$$= \frac{2,5 \times 10^{-3}}{4\pi \times 56}$$

$$= 3,6 \times 10^{-6}.$$

Nombre de rayons α susceptibles d'atteindre la région considérée en 15 minutes (dans le vide par exemple) :

$$N = 2,4 \times 10^{11} \times 3,6 \times 10^{-6}$$
$$= 8,6 \times 10^5; \text{ environ } 10^6.$$

*Donc le rapport du nombre de longues trajectoires L observées au nombre de rayons α incidents est :*

$$\frac{1,22}{8,6 \times 10^5} = 1,42 \times 10^{-6}. \qquad (1)$$

II. — *Parcours de ces trajectoires* L : L $\geqslant$ 13 cm d'air + 7 cm d'air + 2,35 cm :

13 cm d'air équivalent à l'écran d'or ; 7 cm sont la longueur de la plaque ; 2,35 cm d'air sont équivalents à 13 μ d'émulsion, donc :

$$L \geqslant 22{,}35 \text{ cm d'air}$$

ou :

$$123\ \mu \text{ dans l'émulsion.}$$

*a*) Si ces trajectoires sont des rayons α :
un rayon α de 20,6 cm a une énergie de 14,8 MeV,
donc un rayon α de 22,35 cm a une énergie supérieure à 14,8 MeV.
Aucun radio-élément ne peut les donner.

*b*) Si ces trajectoires sont des protons de 22,35 cm, ils ont des énergies de 4,02 MeV (A).

III. — *Possibilité d'une impureté contenue dans la source :* un émetteur α d'énergie supérieure à 14,8 MeV est impossible.

IV. — *Réactions nucléaires possibles autour de la source, et qui provoqueraient l'émission de protons :* L'air entourant la source contient : N, O, C.

*a*) Réaction sur l'azote :
Considérons les masses exprimées en unité de masse atomique :

$$^{14}N(\alpha, p)\,^{17}O.$$

| | | |
|---|---|---|
| $^{14}N$ . . . . . | 14,00751 | U. M. |
| α du Po . . . | 4,0039 | |
| $E_\alpha$ . . . . . | 0,00562 | (équivalent à 5,298 MeV) |
| | 18,01703 | |
| $^{17}O$ . . . . | 17,00450 | |
| | 1,01253 | |
| Masse du proton . | 1,008123 | |
| | 4,407 | m. U. M. ou 4,12 MeV (B) |

(B) est un résultat assez voisin de (A) et compatible avec E trajectoire > 4,02 MeV.

*b*) Nombre de protons produits par la réaction $^{14}N(\alpha, p)\,^{17}O$ dans l'air entourant la source.

Cette réaction doit avoir lieu tout près de la source à cause de l'horizontalité des trajectoires dans la plaque, c'est-à-dire non comme dans le schéma (9), mais comme dans (10). Pour simplifier, nous considérons une sphère d'air de 5 mm de diamètre.

$N_\alpha = 2{,}4 \times 10^{11}$ en 15 minutes.

$N_p = N_\alpha \times \sigma_{(\alpha,p)} \times$ nombre d'atomes de N dans la sphère $\times \frac{\omega}{4\pi}$ } fig. (10)

$\sigma$ est environ $10^{-24}$ cm².

Il y a : $2{,}7 \times 10^{19}$ molécules par centimètre cube dans le gaz idéal ;

$2{,}7 \times 10^{19} \times \frac{4}{5} \times 2 = 4{,}3 \times 10^{19}$ atomes d'azote dans 1 cm³ d'air.

$$N_p = 2{,}4 \times 10^{11} \times 10^{-24}\ \text{cm}^2 \times 4{,}3 \times 10^{19} \times \frac{0{,}25^3 \times 4/3}{1\ \text{cm}^3} \times \frac{\omega}{4\pi}$$

$$N_p = 2{,}4 \times 10^{11} \times 10^{-24} \times 4{,}3 \times 10^{19} \times 2{,}06 \times 10^{-2} \times \frac{\omega}{4\pi}$$

$$= 2{,}12 \times 10^5 \times \frac{\omega}{4\pi}$$

$$= 2{,}12 \times 10^5 \times 3{,}53 \times 10^{-6}$$

$$= 7{,}5 \times 10^{-1}$$

$$= 0{,}75 \text{ ou environ } 1.$$

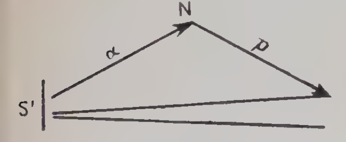



Fig. 9. — D'après ce schéma, les trajectoires s'enfonceraient dans l'émulsion, donc il ne convient pas.

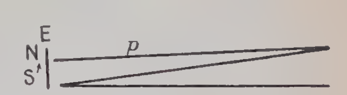



Fig. 10. — Ici, le proton projeté arrive sur la plaque en incidence rasante.

Cette possibilité serait exclue si l'on trouvait des trajectoires L sous vide et si le support ne contient pas d'azote.

*c*) On trouve dans les plaques des traces dépassant 300 μ, équivalant à un parcours de plus de 55 cm d'air.

Si la particule est un proton :

$E_p = 6{,}6$ MeV ; donc ce proton ne peut pas provenir de la réaction $^{14}N(\alpha, p)\,^{17}O$.

Examinons les réactions :

$^{12}_{6}C(\alpha, p)\,^{15}_{7}N$

| | | |
|---|---|---|
| *d*) | $^{12}_{6}O$ . . . . | 12,00382 |
| | $\alpha$ . . . . | 4,0039 |
| | $E_\alpha$ . . . . | 0,00562 |
| | | 16,01334 |
| | $^{15}_{7}N$ . . . . | 15,004934 |
| | | 1,008406 |
| | $p$ . . . . | 1,008123 |
| | $E_p$ . . . . | 2,83 m. U. M. ou 2,65 MeV |

donc ce n'est pas ce proton.

*e*) $^{16}_{8}O(\alpha, p)\,^{19}_{9}F$

| | |
|---|---|
| $^{16}O$ . . . . . | 16 |
| $\alpha$ . . . . . . | 4,0039 |
| $E_\alpha$ . . . . . | 0,00562 |
| | 20,00952 |
| $^{18}_{9}F$ . . . . . | 19,00452 |
| $p >$ . . . . . | 1,00500 |

donc n'a pas lieu.

*f*) $^{18}_{8}O(\alpha, p)\,^{21}_{9}F$ n'existe pas.

***Conclusion.*** — 1° Des traces de 13 μ environ, à 7 cm de la source avec un écran d'Au équivalant à 13 cm d'air et avec une source de 7 mC de Po exposée pendant 15 minutes, peuvent être attribuées à la réaction $^{14}N(\alpha, p)\,^{17}O$ provoquée dans l'atmosphère autour de la source (tout près de la source), qui donne des protons de 4,12 MeV avec la probabilité ~ 0,75 pendant cette exposition.

2° Des traces de 300 μ dans la plaque, dans les mêmes conditions expérimentales, ne peuvent être expliquées par les réactions envisagées.

3° Dans la source une impureté, émettrice de rayons α dont $E_\alpha \geqslant 14{,}8$ MeV, est impossible.

## Etude d'une contamination éventuelle par des métaux légers, tels que l'aluminium, présent dans les sources de Po, les supports de ces sources ou les écrans utilisés (2).

***But du travail.*** — En soumettant une feuille mince d'aluminium au choc de particules α, on observe les protons libérés dans la réaction :

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{30}_{14}Si + Q$$

avec $Q = 2{,}25$ MeV.

Les rayons α du polonium d'énergie 5,29 MeV peuvent donner des protons de transmutation avec l'aluminium d'énergie maximum 5,29 MeV + 2,25 MeV = 7,5 MeV environ, dont le parcours peut atteindre 340 μ environ dans l'émulsion photographique.

D'autre part, les trajectoires anormalement longues, déjà rencontrées dans les émissions de sources de radioéléments et notamment dans le rayonnement des sources de polonium atteignent des longueurs voisines de ce parcours. Ne seraient-elles pas dues à une contamination, par des traces d'aluminium, de la source, du support de la source ou des écrans utilisés au cours des expériences ?

Afin d'étudier cette hypothèse, nous avons comparé les spectres des grandes trajectoires émises par : une source de Po nue, la même source munie d'écrans d'aluminium et d'écrans de métaux lourds qui consti-

tuent les supports des sources et des écrans ordinairement employés. Ces métaux sont : le nickel, l'argent, l'or et le platine.

***Dispositif expérimental.*** — 1° Les plaques photographiques reçoivent le rayonnement de la source en incidence rasante.

2° Les conditions de géométrie, de temps d'irradiation, de traitement des émulsions et d'exploration des plaques ont été les mêmes pour l'ensemble du travail.

Cet ensemble comprend : *a*) une exposition de plaques à la source nue, l'écran étant ici une couche d'air ; *b*) une exposition de plaques à la source recouverte d'une lame de 10 μ d'aluminium ; *c*) des séries d'exposition à la même source recouverte successivement par des écrans de 10 μ de Ni, d'Ag, d'Au, de Pt. Les courbes (nombre-parcours) comportant chacune 1 200 à 1 800 mesures de traces nous les avons comparées à la courbe dressée par Chadwick (5) (fig. 13).

*Remarque.* — D'après Bothe, Frantz, Pose, Chadwick, les protons de transmutation paraissent en général composés de groupes de parcours définis. La courbe représente, d'après Chadwick, l'émission de protons par une feuille mince d'aluminium, recevant un faisceau de rayons α d'énergie 5,3 MeV (vraisemblablement des rayons α issus d'une source de Po). Les protons émis vers l'avant forment deux groupes homogènes dont les parcours sont voisins de 33 et 63 cm.

***Résultats des observations et des mesures.*** — 1° Les courbes déduites des expositions à la source nue et à la source munie des écrans de métaux lourds présentent les mêmes caractéristiques à savoir : deux groupes de rayonnement distincts et définis, un intervalle net entre les deux groupes dépourvu de traces (fig. 11). Les limites de ces groupes et de cet intervalle sont égales au pouvoir d'arrêt près des écrans interposés.

2° Les spectres du rayonnement obtenu en recouvrant la source de la lame d'aluminium et la courbe des protons (fig. 12 et 13) de la réaction (α, *p*) tracée d'après Chadwick (5) ont les mêmes caractères ; elles s'étendent beaucoup plus loin que les précédentes, forment deux groupes définis mais non distincts signalés sur la courbe de Chadwick.

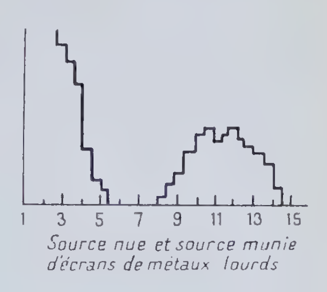



Fig. 11. — L'écran est une couche de 6 cm d'air. Le nombre des traces est porté en ordonnée, leur parcours en abscisse ; les unités sont arbitraires.

Ces groupes, dans nos courbes, semblent moins homogènes que ceux de Chadwick ; peut-être est-ce dû à une insuffisance de statistique.

Mais dans toutes les courbes, l'intervalle vide, signalé dans la première partie, se trouve ici comblé par des trajectoires nombreuses et dues, d'une manière évidente, à la présence de la feuille d'Al au contact de la source.

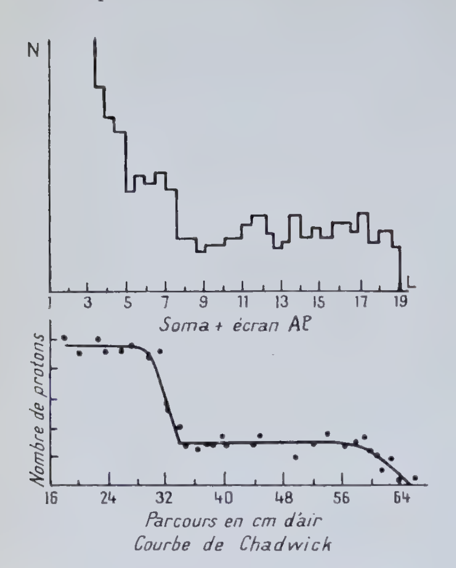



Fig. 12 et 13. — La courbe 12 présente les résultats du travail en cours. Elle est très semblable à la courbe 13 tracée par Chadwick.

Le nombre des traces est porté en ordonnée, le parcours des traces en abscisse; les unités sont arbitraires.

*Conclusion.* — Il semblerait :

1° que la présence de feuilles minces de métaux lourds n'entraîne qu'un ralentissement du rayonnement anormalement long issu de la source de Po;

2° que ce rayonnement forme des groupes distincts ;

3° que la présence d'Al au contact de la source de Po modifie les courbes du rayonnement issu de la source d'une manière telle que le doute ne peut plus subsister ;

4° les rayons anormalement longs observés dans les sources de Po ne proviennent pas d'une transmutation de l'aluminium.

***Neutrons émis par les sources de polonium.*** — Les sources de Po émettent des neutrons généralement attribués à l'action des rayons $\alpha$ de la source sur des noyaux légers : impuretés non éliminées dans la préparation des sources en particulier du béryllium. Cette émission est très faible ; cependant grâce à une très forte source de Po de plus de 50 mC, on a pu recueillir dans des émulsions assez de protons projetés pour en déduire un spectre des neutrons émis par cette source (fig. 14). En comparant cette courbe avec les courbes des neutrons de la fission provoquée de l'uranium (fig. 15) donnée par Segré (13) et avec la courbe des neutrons provenant d'une source de polonium-béryllium établie par Elliot et coll. (7) (fig. 16), on peut faire les remarques suivantes :

1° la courbe des neutrons émis par la source de Po (fig. 14) ressemble à la courbe des neutrons de la fission provoquée de l'U (fig. 15) ;

2° elle est trop différente de la courbe (fig. 16) pour que les neutrons de la source de polonium soient attribuables à une contamination de béryllium.

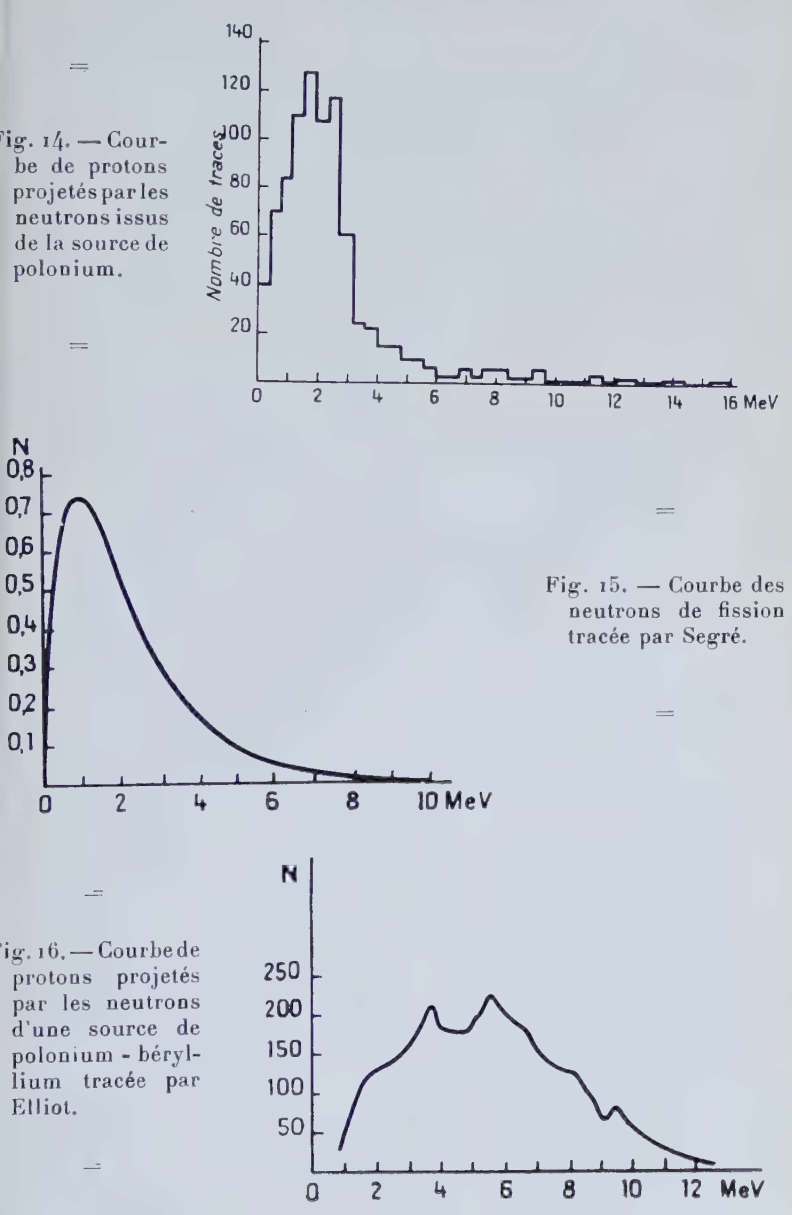



Fig. 14. — Courbe de protons projetés par les neutrons issus de la source de polonium.

Fig. 15. — Courbe des neutrons de fission tracée par Segré.

Fig. 16. — Courbe de protons projetés par les neutrons d'une source de polonium - béryllium tracée par Elliot.

***Résultats de l'étude du phénomène présenté par d'autres radioéléments.*** — La méthode des plaques à tubes et l'étude des dépôts actifs *du thorium* ont donné les figures (17-18) où l'on rencontre des trajectoires beaucoup plus longues que les autres et dont la fréquence serait de 3 p. 100 rayons α de 11,5 cm de parcours dans l'air.

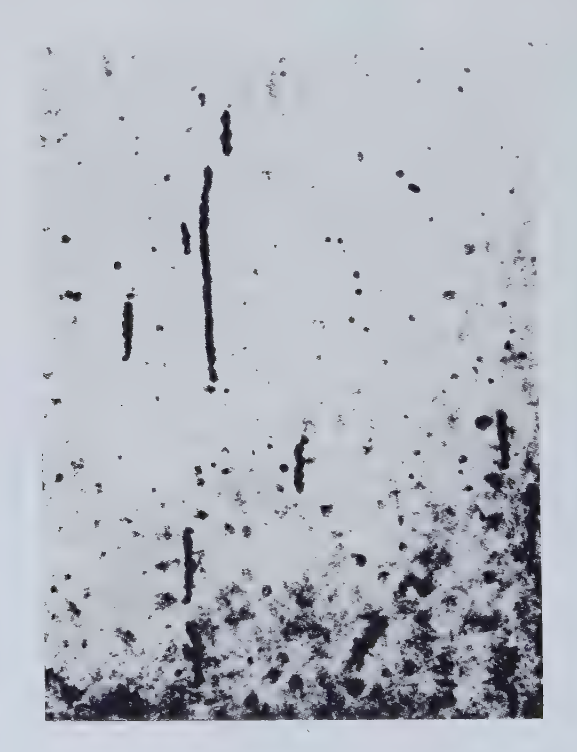


Fig. 17. — Parmi les extrémités des trajectoires du Th C′, l'extrémité d'une trace de 11,7 cm et de 9,8 cm de parcours dans l'air.

L'étude du dépôt actif de *l'actinium* fait apparaître la présence d'un rayonnement α de 9 et 10 cm de parcours dans l'air signalé par Mme P. Curie (6) mais qui ne semblait avoir été ni confirmé ni retenu.

Cette étude montre que l'actinium émet également des rayons anormalement longs dans un rapport voisin de 15 grandes trajectoires pour 100 rayons α de 9 et 10 cm de parcours, soit environ 0,5 très grands rayons pour $10^7$ rayons α de l'Ac C. Figures (19-20).

***Comparaison des pectres de ces grandes rajectoires émises par es sources de*** Po ***et de*** Pu (3). Les sources de plutonium déposées sur Ni t sur Pt émettent des ayons très grands dont es spectres présentent es mêmes caractéristiques que ceux des soures de polonium dans des onditions identiques. On voit sur les courbes fig. 21 et 22) apparaître es mêmes groupes avec les limites très approximativement les mêmes : c'est vraisemblablement le même phénomène.

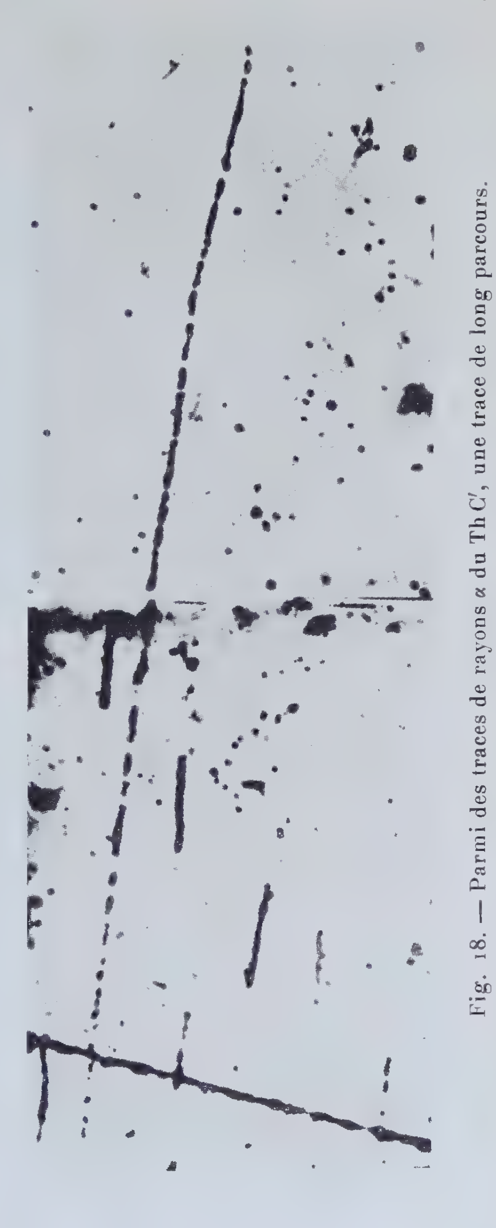


Fig. 18. — Parmi des traces de rayons α du Th C′, une trace de long parcours.

## REMARQUE ET CONCLUSION

Les radioéléments étudiés émettent des rayons α d'énergie très différente : rayons α du Po, 5,2 MeV ; rayons α de Th C′, 8,7 MeV.

Il semblerait logique de penser que si ces grandes trajectoires sont dues à des effets secondaires, les protons émis dans ces effets par les rayons α du Th C′ doivent être beaucoup plus longs que les protons provenant de l'action des rayons α du Po. Or, jusqu'ici, la limite de parcours de ces grandes trajectoires est très sensiblement la même pour

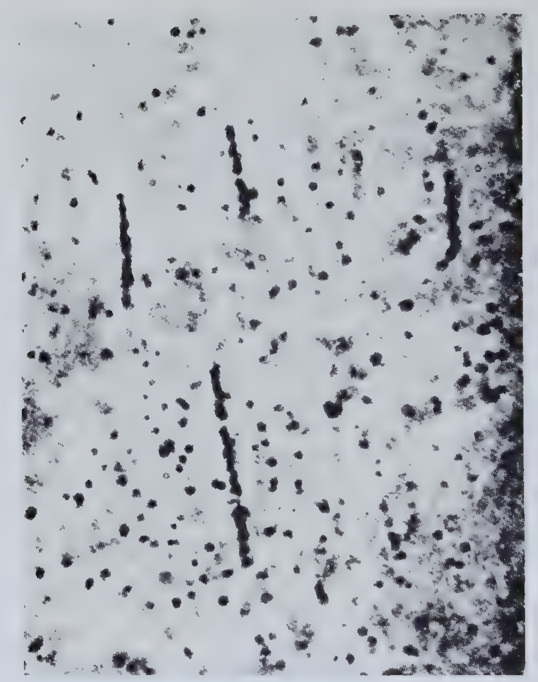


Fig. 19.



Fig. 20.

Fig. 19 et 20. — Fins de traces de rayons α d'Ac C′ et traces de rayons α de 9 et 10 cm de parcours dans l'air.

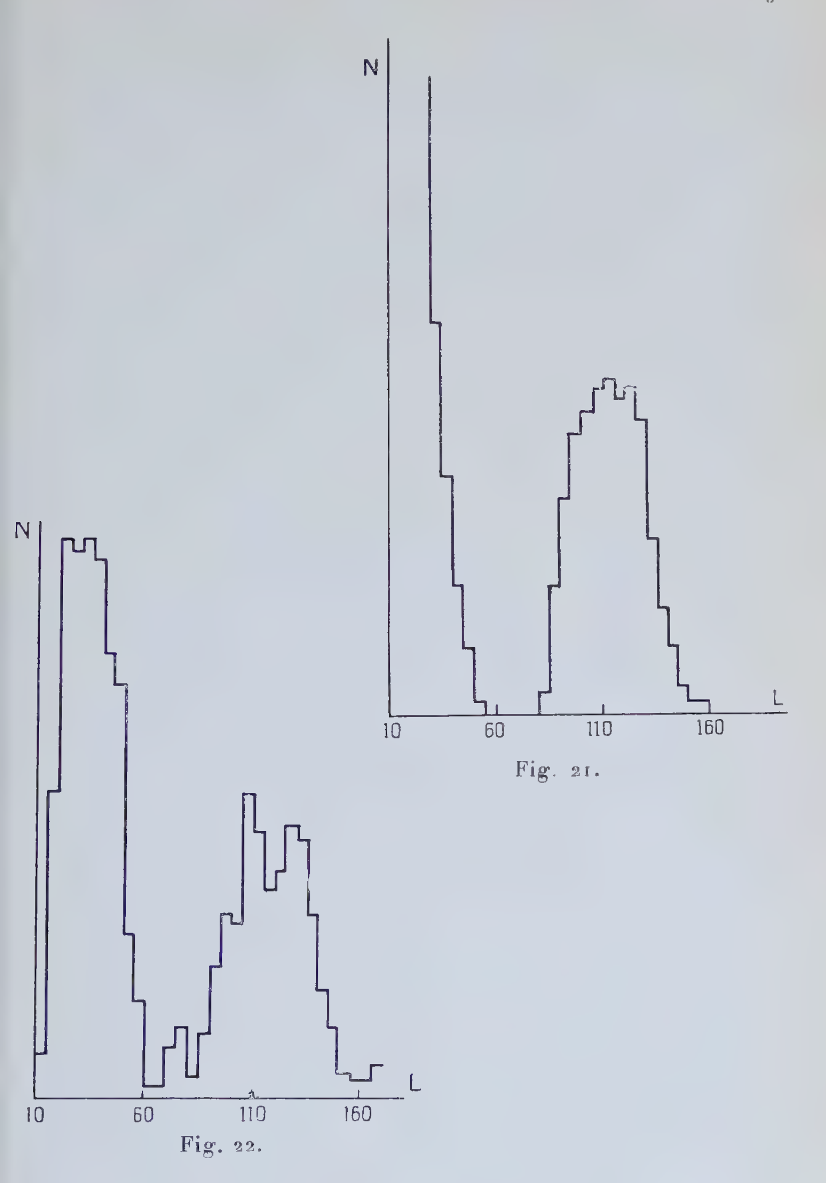



Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 21 et 22. — L'écran interposé, entre la source et l'émulsion photographique et une lame d'or de 30 $\mu$ d'épaisseur et une couche d'air de 6 cm.

Le nombre des traces est porté en ordonnée, leur parcours en abscisse ; les unités sont arbitraires.

les divers radioéléments envisagés. Cette remarque pourrait être en faveur de l'hypothèse d'émissions spontanées de noyaux des éléments émetteurs. L'émission de ces grandes particules associées à un phénomène de fission spontanée et de tripartition ne semble pas exclue.

*(Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France).*

BIBLIOGRAPHIE


(1) M. Ader. — *Thèse Paris*, 1955.
(2) M. Ader et M. P. Cabaunes. — *J. de Phys. et Rad.*, 1957, **18**, 44.
(3) M. Ader, M. P. Cabaunes et P. Conte. — *A paraître, J. de Phys. et Rad.*, juillet 1957.
(4) Mme P. Curie. — *Traité de Radioactivité*. Hermann, Paris, 1935.
(5) Mme P. Curie. — *Radioactivité*. Hermann et Cie, Paris, 1935, 373.
Rutherford. — *Radiations from radioactive substances*, 281.
(6) Mme P. Curie et W. A. Lub. — *J. Phys. Rad.*, 1933, **7**, 513.
(7) Elliot, McGarry et Faust. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1348.
(8) M. A. Grace, R. A. Allen et H. Halban. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **64**, 453.
(9) M. Juric. — *Bull. Soc. phys. Belgrade*, 1953, **1**, 1.
(10) R. R. Roy et M. L. Goes. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 1515.
R. R. Roy. — Comm. privée.
(11) M. Ruhla. — Diplôme d'Études supérieures, Paris, 1953 et Comm. privée.
(12) M. M. Rutherford, J. Chadwick et D. Ellis. — *Radiations from Radioactive substances*. Cambridge, 1951.
(13) E. Segré. — *Experimental Nuclear physics*, **2**, 393.
(14) L. Vigneron. — Comm. privée.
(15) T. Yuasa et M. Blundell. — Comm. privées.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THÉORIQUE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES MOLÉCULAIRES [1] [2]

Par J. TILLIEU

## IV. — Application des formules générales au calcul des susceptibilités de quelques liaisons ou molécules particulières.

Nous arrivons maintenant au stade de l'application des formules énérales (III, 29, 30 et 31) au calcul des susceptibilités magnétiques 'un certain nombre de molécules ou de liaisons moléculaires, en laisant de côté les atomes (dans l'état $^1S$) pour lesquels nous savons que la usceptibilité se réduit au terme de Langevin seul et dont l'étude a fait objet de plusieurs travaux [1] [47].

**Simplification des équations générales dans le cadre de certaines éthodes de la chimie théorique.** — L'équation de Schrödinger décriant la molécule non perturbée ne peut être résolue rigoureusement, si ien que l'on ne connaît jamais la fonction d'onde exacte $\psi_0$. La chimie éorique permet toutefois d'obtenir diverses formes approchées de cette nction $\psi_0$ par l'intermédiaire d'un certain nombre de méthodes suelles d'approximation (orbitales moléculaires, méthode des paires ou Heitler-London, etc...) qui consistent presque toutes à construire la nction d'onde moléculaire à l'aide de combinaisons des fonctions onde valables pour les atomes constituant la molécule.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, ur obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le juin 1956.

(2) Voir la première partie de cette thèse dans notre précédent nº 7-8, illet-Août 1957, pages 471 à 497.

Nous commencerons par chercher s'il est possible, dans le cadre de ces méthodes d'approximation, de donner aux formules générales (III, 29, 30 et 31) une forme analytique plus simple, en particulier par une décomposition en formules partielles portant chacune sur un nombre d'électrons plus restreint.

***Séparabilité en équations monoélectroniques par utilisation des orbitales moléculaires.*** — Si l'on choisit l'approximation des orbitales moléculaires non antisymétrisées, la fonction d'onde totale non perturbée $\psi_0$ d'une molécule comportant $2n$ électrons se présente sous la forme d'un produit simple de $2n$ fonctions ou « orbitales » monoélectroniques $\varphi_{0k}$ que nous supposons normées individuellement :

$$\psi_0 = \prod_{k=1}^{2n} \varphi_{0k}(k)$$

(en général, chaque orbitale $\psi_{0k}$ sera elle-même une combinaison linéaire d'orbitales atomiques convenables).

En suivant une méthode analogue à celle indiquée par Guy et Harrand pour le calcul des polarisabilités électriques [18], nous voyons que la fonction perturbée $\psi$ doit être prise d'une part sous la forme :

$$\psi = \psi_0[1 + \vec{g}\,\vec{\mathcal{H}}]$$

et d'autre part sous la forme déduite de (1) :

$$\psi = \prod_{k=1}^{2n} \varphi_{0k}(k)[1 + \vec{g}_k(k)\vec{\mathcal{H}}]. \tag{3}$$

En identifiant les seconds membres de (3) et de (2) et en se limitant aux termes du 1[er] degré en $\vec{\mathcal{H}}$ qui importent seuls, il vient facilement :

$$\vec{g}(1, \ldots, k, \ldots, n) = \sum_{k=1}^{2n} \vec{g}_k(k) \tag{4}$$

soit encore :

$$g_u(1, \ldots, k, \ldots, n) = \sum_{k=1}^{2n} g_{ku}(k). \tag{4'}$$

En remplaçant dans les relations (III, 29, 30 et 31) les fonctions $\psi_0$ et $g_u$ par leurs correspondances (1) et (4′) et en tenant compte des normalisations préalables $[(\varphi_{0k}\varphi_{0k}) = 1)]$, on trouve facilement que ces diverses équations se transforment en une somme de $2n$ termes, dont

chacun est le produit d'une relation monoélectronique identique par $2n-1$ autres fonctions propres non perturbées. Il convient d'égaler chacune de ces relations monoélectroniques à zéro, ce qui conduit aux deux systèmes suivants :

*a*) les équations d'Euler monoélectroniques déterminant les fonctions inconnues $g_{ku}$ :

$$\frac{4\pi^2 e}{h^2 c} M_{ku}\varphi_{0k} + \varphi_{0k}\Delta g_{ku} + 2\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi_{0k}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,g_{ku} = 0\,; \tag{5}$$

*b*) les composantes du tenseur monoélectronique des susceptibilités (analogue de III, 30) :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{kuv} &= -\frac{e^2}{4mc}(\varphi_0 \mid r_k^2\delta_{uv} - u_k v_k \mid \varphi_{0k}) \\ &- \frac{e}{mc}(\varphi_{0k} \mid g_{ku}M_{kv} + g_{kv}M_{ku} \mid \varphi_{0k}) + \frac{h^2}{4\pi^2 m}(\varphi_{0k} \mid \overrightarrow{\text{grad}}\,g_{ku}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,g_{kv} \mid \varphi_{0k}) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Si les fonctions $g_{ku}$ et $g_{kv}$ sont les solutions rigoureuses des équations (5), l'expression (6) peut s'écrire sous la forme plus simple, analogue monoélectronique de (III, 31) :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{kuv} = &-\frac{e^2}{4mc^2}(\varphi_{0k} \mid r_k^2\delta_{uv} - u_k v_k \mid \varphi_{0k}) \\ &- \frac{h^2}{4\pi^2 m}(\varphi_{0k} \mid \overrightarrow{\text{grad}}\,g_{ku}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,g_{kv} \mid \varphi_{0k}) \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Enfin la susceptibilité totale de la molécule est donnée par la relation d'additivité :

$$\chi_{uv} = \sum_{k=1}^{2n}\chi_{kuv}. \tag{8}$$

***Cas d'une molécule décrite par la méthode des paires.*** — Considérons une molécule comportant $n$ liaisons R-L à 2 électrons et pour laquelle chaque liaison se trouve décrite par une fonction du type de Heitler-London :

$$\psi_{0\,RS} = \varphi_{0\,R}(1)\varphi_{0\,S}(2) + \varphi_{0\,R}(2)\varphi_{0\,S}(1) \tag{9}$$

où $\varphi_{0\,R}$ et $\varphi_{0\,S}$ sont des orbitales atomiques liées aux atomes R et S et les chiffres 1 et 2 désignent les électrons de covalence.

La fonction d'onde totale de la molécule non perturbée est donnée ici par le produit :

$$\psi_0 = \prod_{(RS)=1}^{n}\psi_{0\,RS}.$$

Avec ces hypothèses (9) et (10), nous remarquerons tout d'abord que l'on peut encore séparer les équations générales en $n$ équations par-

tielles portant chacune sur une seule liaison (c'est-à dire sur deux électrons). Il suffit pour cela de prendre :

$$\vec{g} = \sum_{(RS)} \vec{g}_{RS}(1,2) \tag{11}$$

ce qui permet d'arriver à une nouvelle relation d'additivité par liaisons :

$$\vec{\vec{\chi}} = \sum_{RS=1}^{n} \vec{\vec{\chi}}_{RS}. \tag{12}$$

Avec la méthode des paires, est-il possible maintenant d'aller plus loin et de séparer les relations propres à chaque liaison R-S en deux relations plus simples et cette fois monoélectroniques? Pour résoudre cette question, deux types de fonction d'onde perturbée semblent *a priori* utilisables :

*a*) On peut poser :

$$\psi_{RS} = \varphi_R(1)\varphi_S(2) + \varphi_R(2)\varphi_S(1) \tag{13}$$

avec :

$$\varphi_R(1) = \varphi_{0\,R}(1)[1 + \vec{g}_R(1)\vec{\mathcal{H}}] \tag{14}$$

$$\varphi_S(1) = \varphi_{0\,S}(1)[1 + \vec{g}_S(1)\vec{\mathcal{H}}] \tag{14'}$$

et des définitions analogues pour les orbitales portant sur l'électron 2.

En développant (13) et en se limitant aux termes du 1[er] degré en $\vec{\mathcal{H}}$, $\psi_{RS}$ devient :

$$\left.\begin{aligned}\psi_{RS} = \varphi_{0\,R}(1)\varphi_{0\,S}(2)[1 + \vec{g}_R(1)\vec{\mathcal{H}} + \vec{g}_S(2)\vec{\mathcal{H}}] \\ + \varphi_{0\,R}(2)\varphi_{0\,S}(1)[1 + \vec{g}_R(2)\vec{\mathcal{H}} + \vec{g}_S(1)\vec{\mathcal{H}}]\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Or cette dernière égalité (15) n'est pas conforme à la définition de $\psi$ prise comme point de départ du calcul aboutissant aux équations d'Euler et aux formules explicitant le tenseur $\vec{\vec{\chi}}$, et surtout l'emploi des fonctions (14) et (14') revient à déterminer les perturbations apportées par le champ $\vec{\mathcal{H}}$ aux orbitales atomiques $\varphi_{0\,R}$ et $\varphi_{0\,S}$ ; dans le cas d'orbitales atomiques Is (par exemple, cas de la molécule d'hydrogène), les fonctions $\vec{g}_R$ et $\vec{g}_S$ sont nulles par suite de la symétrie et la fonction d'onde moléculaire serait également invariante en présence du champ d'après (13), ce qui est manifestement inexact.

*b*) Il convient donc de choisir une fonction d'onde perturbée différente et conforme à la définition initialement considérée pour ce travail, soit :

$$\psi_{RS} = [\varphi_{0\,R}(1)\varphi_{0\,S}(2) + \varphi_{0\,R}(2)\varphi_{0\,S}(1)] \times [1 + \vec{g}(1,2)\vec{\mathcal{H}}]. \tag{16}$$

L'équation d'Euler qui correspond à la liaison isolée R-S portera sur deux électrons et s'écrit :

$$\left.\begin{aligned}\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}(\mathrm{M}_{1u}+\mathrm{M}_{2u})\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)+\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)[\Delta_1 g_u(1,2)+\Delta_2 g_u(1,2)]\\ +2\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_1\,\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_1\,g_u(1,2)\\ +2\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_2\,\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_2\,g_u(1,2)=0\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

La structure même de (17) ne fait pas apparaître de moyens simples pour obtenir sa séparation en deux équations monoélectroniques. Toutefois, étant donné le rôle absolument symétrique joué par les deux électrons 1 et 2, il semble légitime, au moins à titre d'approximation et par analogie avec la méthode des orbitales moléculaires, de poser :

$$\vec{g}(1,2)=\vec{g}(1)+\vec{g}(2),\qquad(18)$$

les deux fonctions $\vec{g}(1)$ et $\vec{g}(2)$ présentant des formes analytiques identiques. Avec cette hypothèse, (17) devient :

$$\left.\begin{aligned}\Big[\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}\mathrm{M}_{1u}\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)+\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)\Delta_1 g_u(1)\\ +2\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_1\,\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,g_u(1)\Big]\\ +\Big[\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}\mathrm{M}_{2u}\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)+\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)\Delta_2 g_u(2)\\ +2\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_2\,\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_2\,g_u(2)\Big]=0\end{aligned}\right\}\quad(19)$$

L'équation (19) sera évidemment vérifiée si chacun des deux termes mis en évidence entre crochets s'annule séparément, et la susceptibilité de la liaison R-S sera donnée par la formule :

$$\left.\begin{aligned}&\chi_{\mathrm{RS},uv}\\ &=-\frac{e^2}{4mc^2}\Big[\int(r_1^2+r_2^2)\delta_{uv}\psi_{0\,\mathrm{RS}}^2(1,2)d\tau-\int(u_1v_1+u_2v_2)\psi_{0\,\mathrm{RS}}^2(1,2)d\tau\Big]\\ &-\frac{e}{mc}\int\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)[(g_{1u}+g_{2u})(\mathrm{M}_{1v}+\mathrm{M}_{2v})\\ &+(g_{1v}+g_{2v})(\mathrm{M}_{2u}+\mathrm{M}_{2v})\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)d\tau\\ &+\frac{h^2}{4\pi^2 m}\int[\overrightarrow{\mathrm{grad}}_1\,g_{1u}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_1\,g_{1v}\\ &+\overrightarrow{\mathrm{grad}}_2\,g_{2u}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}_2\,g_{2v}]\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)d\tau\end{aligned}\right\}\quad(20)$$

On voit immédiatement que les 1^er^ et 3^e^ termes peuvent être ramenés à des intégrales portant sur les coordonnées d'un seul électron ; le développement de la 2^e^ ligne donne aussi des termes monoélectroniques et deux termes supplémentaires du type :

$$\int\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)g_{1u}\mathrm{M}_{2v}\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)d\tau=\int g_{1u}\Big[\int\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)\mathrm{M}_{2v}\psi_{0\,\mathrm{RS}}(1,2)d\tau_2\Big]d\tau_1.$$

Ces derniers sont nuls puisque le moment orbital de la liaison, donné par l'intégrale entre crochets, est nul. Il reste en définitive :

$$\left.\begin{aligned}\chi_{RS,uv} = & -\frac{e^2}{2mc^2}\Big[\int r_1^2\delta_{uv}\psi_{0\,RS}^2(1,\,2)d\tau - \int u_1v_1\psi_{0\,RS}^2(1,\,2)d\tau\\ & -\frac{2e}{mc}\int\psi_{0\,RS}(1,\,2)[g_{1u}M_{1v} + g_{1v}M_{1u}]\psi_{0\,RS}(1,\,2)d\tau\\ & +\frac{h^2}{2\pi^2 m}\int\overrightarrow{\text{grad}_1}\,g_{1u}\,\overrightarrow{\text{grad}_1}\,g_{1v}.\psi_{0\,RS}^2(1,\,2)d\tau\end{aligned}\right\} \quad (20')$$

et toutes les intégrales figurant dans cette dernière relation ne portent plus que sur un seul électron. Il apparaît donc que la susceptibilité totale de la molécule peut être déduite d'une somme de $2n$ susceptibilités partielles monoélectroniques, aussi bien dans le cadre de la méthode des paires que dans celui de la méthode des orbitales moléculaires.

Généralisation. — Il est intéressant de remarquer que le résultat démontré ci-dessus, pour la méthode des paires, reste valable de manière beaucoup plus générale, pour une fonction $\psi_{0\,RS}(1,2)$ quelconque, puisque la démonstration repose uniquement sur la forme (18) choisie pour la fonction $\vec{g}(1,2)$ approchée et que la nature de $\psi_{0\,RS}(1,2)$ est sans influence. La validité de (18) entraîne en toute généralité :

$$\vec{\vec{\chi}} = 2\sum_{(RS)=1}^{n}\vec{\vec{\chi}}_{RS_{\text{monoél}}} \quad (21)$$

***Justification théorique des systématiques magnétochimiques.*** — Les formules (8) et (21) peuvent être considérées comme une justification des relations d'additivité trouvées empiriquement et qui conduisent aux divers incréments groupés dans les systématiques magnétochimiques [30] [31] [32]. Celles-ci opèrent soit par atomes, soit par liaisons, mais ces deux procédés reviennent à envisager deux systèmes d'équations linéaires différents mais liés entre eux et équivalents.

Si les fonctions $\varphi_{0k}$ ou $\psi_{0\,RS}$ utilisées décrivent des orbitales purement atomiques (couches internes) ou des liaisons déterminées et bien localisées, les formules (8) et (21) expriment des relations d'additivité par liaisons à l'intérieur d'une molécule donnée. Dans la mesure où il est légitime de supposer les diverses liaisons indépendantes de leur voisinage, les valeurs de leurs susceptibilités calculées individuellement pourront être utilisées au cours du calcul de la susceptibilité de toute autre molécule renfermant certaines de ces liaisons. De même, si les fonctions utilisées décrivent, non plus une liaison localisée, mais une structure plus étendue (par exemple, électrons $\pi$ des liaisons multiples conjuguées ou des cycles aromatiques) on pourra déduire les incréments de structure associés.

L'écart par rapport à la stricte additivité peut d'ailleurs fournir une indication sur l'interaction entre les liaisons et entre les structures (14). D'autre part, si les relations d'additivité (8) et (21) sont vérifiées par l'expérience avec une bonne approximation, on peut considérer ce fait comme une confirmation de la localisation des diverses liaisons, de leur indépendance mutuelle et du caractère convenable des fonctions d'onde choisies (orbitales moléculaires ou tout autre type) pour décrire la molécule.

**Calcul de la susceptibilité des liaisons $\sigma$ (liaisons à 2 électrons). — *Approximations utilisées. Formules générales approchées.*** — Nous allons calculer les susceptibilités magnétiques d'un certain nombre de liaisons moléculaires, sans résoudre toutefois les équations d'Euler correspondantes qui sont trop compliquées pour que l'on puisse en trouver les solutions rigoureuses. Cependant la forme de ces équations, ainsi que celles des formules donnant les $\chi_{uv}$, peuvent nous guider dans le choix d'une fonction $\vec{g}$ convenable. Nous allons en effet appliquer la méthode de variation sous sa forme approximative usuelle en prenant pour $\vec{g}$ une fonction plus ou moins arbitraire des coordonnées des différents électrons, comportant quelques paramètres ajustables dont les valeurs seront fixées de manière à rendre les $\chi_{uv}$ maxima.

Nous commencerons par les susceptibilités des liaisons $\sigma$ (à deux électrons). Une telle liaison entre deux atomes A et B présente la symétrie cylindrique autour de l'axe AB pris comme axe des $z$ et elle peut être décrite par une fonction d'onde $\psi_{0\,AB}(1,2) = \psi_0(1,2)$. D'après la démonstration du paragraphe (A, 2), quelle que soit la nature analytique de la fonction $\psi_0$, le calcul de la susceptibilité peut ne porter que sur un seul électron et le tenseur des susceptibilités de la liaison ne comporte que deux composantes indépendantes, par suite du choix des axes :

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int (x^2 + y^2)\psi_0^2 d\tau \qquad (22)$$

$$\left.\begin{aligned}\chi_{xx} = \chi_{yy} = &-\frac{e^2}{2mc^2}\int (x^2 + z^2)\psi_0^2 d\tau \\ &-\frac{4e}{mc}\int \psi_0 g_y M_y \psi_0 d\tau + \frac{h^2}{2\pi^2 m}\int \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_y\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_y \cdot \psi_2^0 d\tau\end{aligned}\right\} \qquad (22')$$

Les divers opérateurs figurant dans les intégrales sont des opérateurs monoélectroniques, et l'on a $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$, élément de volume d'un espace à 6 dimensions.

La composante $\chi_{zz}$ se réduit au seul terme de Langevin car on a $M_z\psi_0 = 0$ et par conséquent l'équation d'Euler correspondante est vérifiée rigoureusement par la fonction $g_z = 0$.

Nous pouvons séparer les différentes composantes $\chi_{uv}$ en deux termes

en mettant en évidence les divers termes de Langevin $\chi^L_{uv}$ définis par :

$$\chi^L_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int(x^2+y^2)\psi_0^2 d\tau \equiv \chi_{zz} \tag{23}$$

$$\chi^L_{xx} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int(x^2+z^2)\psi_0^2 d\tau = 1/2\,\chi^L_{zz} + \chi^L_z \tag{23'}$$

$$\chi^L_z = -\frac{e^2}{2mc^2}\int z^2\psi_0^2 d\tau \tag{24}$$

et les termes correctifs paramagnétiques $\chi^+_{uv}$ tels que :

$$\chi^+_{zz} = 0 \tag{25}$$

$$\chi^+_{xx} = \chi^+_{yy} = -\frac{4e}{mc}\int\psi_0 g_y \mathrm{M}_y\psi_0 d\tau + \frac{h^2}{2\pi^2 m}\int \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_y\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, g_y \psi_0^2 d\tau \tag{25'}$$

$$= \frac{2eh}{\pi mc}\int\psi_0 \mathrm{G}_y\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi_0 d\tau - \frac{h^2}{2\pi^2 m}\int |\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\mathrm{G}_y|^2\psi_0^2 d\tau \tag{25''}$$

L'expression (25″) est obtenue à partir de (25′) en tenant compte du caractère imaginaire pur de $g_y$, et en posant $g_y = i\mathrm{G}_y$. Remarquons encore qu'en vertu du caractère hermitique de l'opérateur $\mathrm{M}_y$, la première intégrale de (25′) peut s'écrire :

$$\int\psi_0 g_y \mathrm{M}_y \psi_0 d\tau = 1/2\int g_y \mathrm{M}_y\psi_0^2 d\tau = -1/2\int\psi_0^2 \mathrm{M}_y g_y d\tau$$

de sorte que finalement le terme paramagnétique devient :

$$\chi^+_{yy} = \frac{eh}{\pi mc}\int\psi_0^2\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\mathrm{G}_y d\tau - \frac{h^2}{2\pi^2 m}\int |\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\mathrm{G}_y|^2\psi_0^2 d\tau. \tag{26}$$

Si l'on adopte un système de coordonnées cylindriques $(\rho, \varphi, z)$ telles que $x = \rho\cos\varphi$, $y = \rho\sin\varphi$, la fonction $\psi_0$ ne dépend pas de l'angle $\varphi$ par suite de la symétrie de révolution autour de l'axe O$z$, et la quantité $\mathrm{M}_y\psi_0$ est proportionnelle à $\cos\varphi$. Dans ces conditions, en posant :

$$g_y(\rho, \varphi, z) = i\mathrm{G}_y(\rho, \varphi, z) = i\mathrm{H}(\rho, z)\cos\varphi \tag{27}$$

l'équation d'Euler déterminant rigoureusement $g_y$.

$$\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}\mathrm{M}_y\psi_0 + \psi_0\Delta g_y + 2\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\psi_0 \times \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,g_y = 0$$

contient $\cos\varphi$ en facteur. Elle peut donc être transformée en une équation portant seulement sur $\mathrm{H}(\rho, z)$. La même remarque serait valable pour $g_x$, mais en prenant cette fois $g_x = i\mathrm{H}(\rho, z)\sin\varphi$.

D'autre part la densité électronique perturbée :

$$|\psi|^2 = \psi_0^2(1 + \vec{g}\vec{\mathcal{H}})(1 - \vec{g}\vec{\mathcal{H}}) = \psi_0^2[1 + \mathrm{G}_y^2\mathcal{H}^2]$$

doit admettre les plans $xOz$ et $yOz$ comme plans de symétrie ; puisque $\psi_0$ est symétrique en $x$ et $y$, on doit avoir :

$$G_y(x, y, z) = \pm G_y(-x, y, z),$$
$$G_y(x, y, z) = \pm G_y(x, -y, z).$$

Comme l'expression (26) doit nécessairement conduire à un résultat non nul pour $\chi^+_{yy}$, il faut que $G_y$ soit antisymétrique en $x$ et symétrique en $y$, c'est-à-dire que l'on ait :

$$\left.\begin{aligned} G_y(x, y, z) &= - G_y(-x, y, z) \\ G_y(x, y, z) &= + G_y(x, -y, z) \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Le plan $zOy$ doit donc être un plan nodal pour $G_y$.

Si de plus $\psi_0$ est symétrique en $z$ (cas des liaisons homopolaires, avec origine au milieu de la liaison), il faut encore que $G_y$ soit antisymétrique en $z$.

Une fonction du type (27) présente bien la symétrie convenable et l'on pourra, d'après ce qui précède, prendre pour $H(\rho, z)$ une fonction approchée du type :

$$H(\rho, z) = a\rho + b\rho z + d\rho^2 z + \dots \tag{29}$$

où les coefficients $a$, $b$, $d$... sont des paramètres qui seront déterminés en rendant maximum l'expression (26). Les termes de la forme $\alpha z^n$ ($n$ entier ou nul) sont à éliminer car ils introduiraient des quantités infinies, étant donnée la présence de $|\overrightarrow{\text{grad}}\, G_y|^2$ dans (26). Adopter la forme (29) équivaut à prendre pour $G_y$ :

$$G_y(x, y, z) = ax + bxz + dx(x^2 + y^2)^{1/2} z + \dots \tag{30}$$

Nous pourrons calculer la quantité $\chi^+_{yy}$ avec divers degrés d'approximation, en choisissant une fonction $G_y$ comportant un nombre plus ou moins grand de paramètres.

Fonction $G_y$ a un seul paramètre. Nous commencerons par adopter une fonction $G_y$ à un seul paramètre, de la forme :

$$G_y(x, y, z) = ax. \tag{31}$$

L'expression (26) de $\chi^+_{yy}$ s'écrit alors facilement :

$$\chi^+_{yy} = \frac{eh}{\pi mc}\, a \int z\psi_0^2 d\tau - \frac{h^2}{2\pi^2 m}\, a^2. \tag{32}$$

La valeur de $a$ fournissant le maximum de $\chi^+_{yy}$ sera la racine de l'équation dérivée de (32) par rapport au paramètre $a$, soit :

$$\frac{eh}{\pi mc}(\psi_0 \mid z \mid \psi_0) - \frac{h^2}{\pi^2 m}\, a = 0,$$

d'où :

$$a = \frac{e\pi}{hc}(\psi_0 \mid z \mid \psi_0). \tag{33}$$

La valeur maximum de $\chi^+_{yy}$ est alors :

$$\chi^+_{yy} = \frac{e^2}{2mc^2}(\psi_0 \mid z \mid \psi_0)^2, \tag{34}$$

donnant pour la susceptibilité totale l'expression finale :

$$\chi_{yy} = -\frac{e^2}{2mc^2}[(\psi_0 \mid x^2 + z^2 \mid \psi_0) - (\psi_0 \mid z \mid \psi_0)^2]. \tag{35}$$

Si l'on prend l'origine des coordonnées au centre de gravité électronique de la liaison, on a $(\psi_0 \mid z \mid \psi_0) = 0$ et le terme paramagnétique (34) est nul à l'approximation utilisée, à un seul paramètre. D'autre part, on voit facilement que l'expression (35), malgré le caractère approché de la fonction $g_y$ adoptée, est toujours invariante par rapport à un changement d'origine.

On verrait de même qu'en prenant $G_y = ax + bxz$, il convient encore de poser $a = 0$ si l'origine est au centre de gravité électronique. Cette remarque conduit à adopter la même forme de fonction dans le cas des liaisons hétéropolaires que dans le cas des liaisons homopolaires pour lesquelles la fonction $G_y$ est nécessairement antisymétrique en $z$, lorsque l'on fixe l'origine au milieu de la liaison ainsi qu'il est naturel de le faire.

Nous tiendrons désormais compte de la nullité du paramètre $a$ et la fonction $G_y$ approchée à un seul paramètre sera maintenant :

$$G_y(x, y, z) = bxz. \tag{36}$$

Dans cette hypothèse, l'expression (26) devient :

$$\chi^+_{yy} = \frac{eh}{\pi mc}(\psi_0 \mid z^2 - x^2 \mid \psi_0) - \frac{h^2}{2\pi^2 m}(\psi_0 \mid x^2 + z^2 \mid \psi_0), \tag{37}$$

et d'après les définitions (23) et (24), on a :

$$(\psi_0 \mid z^2 \mid \psi_0) = -\frac{2mc^2}{e^2}\chi^L_z,$$

$$(\psi_0 \mid x^2 \mid \psi_0) = \frac{1}{2}(\psi_0 \mid x^2 + y^2 \mid \psi_0) = -\frac{mc^2}{e^2}\chi^L_{zz},$$

ce qui permet d'écrire (37) sous la forme :

$$\chi^+_{yy} = -\frac{hc}{\pi e}(2\chi^L_z - \chi^L_{zz})b + \frac{h^2c^2}{2\pi^2 e^2}(2\chi^L_z + \chi^L_{zz})b^2. \tag{38}$$

La valeur de $b$ rendant $\chi^+_{yy}$ maximum sera calculée par l'équation dérivée :

$$-\frac{hc}{\pi c}(2\chi^L_z - \chi^L_{zz}) + \frac{h^2c^2}{\pi^2 e^2}(2\chi^L_z + \chi^L_{zz})b = 0,$$

soit :

$$b = \frac{\pi e}{hc} \times \frac{2\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_{zz}^{\mathrm{L}}}{2\chi_z^{\mathrm{L}} + \chi_{zz}^{\mathrm{L}}}. \tag{39}$$

La valeur maximum de $\chi_{yy}^{+}$ est finalement :

$$\chi_{yy}^{+} = -\frac{1}{2}\frac{(2\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_{zz}^{\mathrm{L}})^2}{2\chi_z^{\mathrm{L}} + \chi_{zz}^{\mathrm{L}}} = -\frac{(2\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_{zz}^{\mathrm{L}})^2}{\chi_{yy}^{\mathrm{L}}} \tag{40}$$

d'où pour la susceptibilité totale :

$$\chi_{yy} = \chi_{yy}^{\mathrm{L}} + \chi_{yy}^{+} = \chi_z^{\mathrm{L}} + \frac{1}{2}\chi_{zz}^{\mathrm{L}} - \frac{1}{2}\frac{(2\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_{zz}^{\mathrm{L}})^2}{2\chi_z^{\mathrm{L}} + \chi_{zz}^{\mathrm{L}}} = \frac{4\chi_z^{\mathrm{L}}\chi_{zz}^{\mathrm{L}}}{2\chi_z^{\mathrm{L}} + \chi_{zz}^{\mathrm{L}}}. \tag{41}$$

L'approximation à un seul paramètre permet ainsi de calculer très simplement le terme paramagnétique $\chi_{yy}^{+}$ et la susceptibilité totale $\chi_{yy}$ à partir des deux seuls termes de Langevin $\chi_z^{\mathrm{L}}$ et $\chi_{zz}^{\mathrm{L}}$.

Il est important de rappeler ici que les formules (39), (40) et (41) supposent les coordonnées $x$, $y$ et $z$ mesurées à partir du centre de gravité électronique de la liaison pour la détermination des termes de Langevin.

Fonction $G_y$ a deux paramètres. — L'approximation suivante sera obtenue à l'aide d'une fonction $G_y$ comportant deux paramètres du type :

$$G_y(x, y, z) = bxz + dx(x^2 + y^2)^{1/2}z, \tag{42}$$

$$= (b\rho z + d\rho^2 z)\cos\varphi. \tag{42'}$$

En posant :

$$A = -\frac{eh}{2\pi mc}(\psi_0 \mid 2z^2 - \rho^2 \mid \psi_0),$$

$$B = \frac{eh}{2\pi mc}(\psi_0 \mid 3z^2\rho - \rho^3 \mid \psi_0),$$

$$C = \frac{h}{4\pi^2 m}(\psi_0 \mid 2z^2 + \rho^2 \mid \psi_0),$$

$$D = \frac{h^2}{4\pi^2 m}(\psi_0 \mid 3z^2\rho + \rho^3 \mid \psi_0),$$

$$E = \frac{h^2}{4\pi^2 m}(\psi_0 \mid 5z^2\rho^2 + \rho^4 \mid \psi_0).$$

Des calculs analogues à ceux du paragraphe *a*) montrent que la valeur maximum du terme paramagnétique se déduira de la formule :

$$2(CE - D^2)^2\chi_{yy}^{+} = 2ABD^3 + A^2CE^2 + B^2C^2E - 2ABCDE - B^2CD^2 - A^2D^2E \tag{43}$$

Il est indiqué, pour les calculs numériques, de laisser $\chi_{yy}^{+}$ sous cette forme non explicitée et de déterminer individuellement les diverses

intégrales A, B, C, D et E pour lesquelles les coordonnées devront toujours être mesurées à partir du centre de gravité électronique.

Il n'est plus possible, avec ce type d'approximation à deux paramètres, d'arriver à des expressions aussi simples que les formules (40) et (41) qui permettent de calculer le terme paramagnétique et la susceptibilité totale à partir des deux termes de Langevin $\chi_z^L$ et $\chi_{zz}^L$. Remarquons toutefois que les intégrales A et C interviennent déjà dans le calcul de $\chi_z^L$ et $\chi_{zz}^L$.

Remarques sur l'invariance de jauge et le choix de l'origine. — Si nous partons d'une fonction $G'_y$ supposée exacte, c'est-à-dire solution rigoureuse de l'équation d'Euler correspondante, et déterminée par rapport à une origine quelconque O′, la solution rigoureuse $G_y$ par rapport au centre de gravité électronique O sera, d'après la formule (III, 38) qui exprime l'invariance de jauge :

$$G_y = G'_y - \frac{\pi e}{hc} Zx,$$

avec :

$$Z = \overline{O'O} = (\psi_0 \mid z' \mid \psi_0).$$

Que devient maintenant l'invariance de jauge lorsqu'on utilise une fonction $G_y$ seulement approchée, qui n'est plus solution rigoureuse de l'équation d'Euler ?

Avec une fonction à un seul paramètre du type (31), nous avons trouvé (formule 33) :

$$G'_y = \frac{e\pi}{hc} Zx,$$

d'où :

$$G_y = \frac{\pi e}{hc} Zx - \frac{e\pi}{hc} Zx = 0,$$

et l'expression associée pour $\chi_{yy}$ est bien encore invariante.

Pour des fonctions comportant un nombre plus élevé de paramètres, du type :

$$G_y = ax + bxz + dx\rho z + \ldots$$

on ne peut plus mettre en évidence une invariance par rapport à la position de l'origine. Toutefois nous avons vu que le choix du centre de gravité électronique comme origine permet une simplification des calculs, puisque l'on a toujours dans ce cas $a = 0$. D'autre part, étant donné le signe des quantités considérées, on peut écrire :

$$|\chi_{yy}| = |\chi_{yy}^L| - \chi_{yy}^+$$

et si la fonction $G_y$ est exacte, $|\chi_{yy}|$ doit évidemment être indépendante de l'origine. Or $|\chi_{yy}^L|$ est minimum lorsque les coordonnées

sont mesurées à partir du centre de gravité O, car on a pour une origine O′ différente :

$$|\chi_{yy}^{L}|' = \frac{e^2}{2mc^2}(\psi_0 \mid x^2 + z'^2 \mid \psi_0)$$
$$= \frac{e^2}{2mc^2}(\psi_0 \mid x^2 + z^2 + Z^2 - 2Zz \mid \psi_0) = |\chi_{yy}^{L}| + \frac{e^2}{2mc^2}Z^2,$$

puisque $(\psi_0 \mid z \mid \psi_0) = 0$ par définition. $|\chi_{yy}^{L}|'$ est supérieure à $|\chi_{yy}^{L}|$ valeur minimum possible du terme de Langevin.

On peut donc simultanément affirmer que la quantité $\chi_{yy}^{+}$ calculée avec la fonction $G_y$ rigoureuse, est également minimum lorsque l'origine coïncide avec le centre de gravité, sans que cette propriété puisse être étendue aux valeurs de $\chi_{yy}^{+}$ calculées avec des fonctions $G_y$ approchées ; comme l'invariance de jauge n'existe plus rigoureusement avec le genre d'approximation utilisé, une compensation exacte entre l'augmentation de $|\chi_{yy}^{L}|$ et celle de $\chi_{yy}^{+}$ n'est plus garantie quand on passe du centre de gravité à une origine quelconque. Il peut ainsi arriver que les susceptibilités $\chi$ calculées par rapport à deux origines différentes ne soient pas absolument les mêmes. Toutefois, le terme de Langevin est toujours plus important que le terme paramagnétique et il paraît tout indiqué de déterminer ce terme en se plaçant au centre de gravité de la liaison, quoiqu'on ne soit pas sûr que le minimum de $|\chi_{yy}|$ coïncide avec celui de $|\chi_{yy}^{L}|$.

Les formules (40) et (41) ont été établies en prenant $G_y = bxz$ et en supposant que l'origine est au centre de gravité, mais on pourrait à la rigueur s'affranchir de cette dernière hypothèse et appliquer ces formules pour une origine quelconque. On voit facilement d'après (41) que $|\chi_{yy}|$ est minimum (donc $\chi_{yy}$ maximum) pour $|\chi_{z}^{L}|$ minimum, c'est-à-dire lorsqu'on calcule ce terme par rapport au centre de gravité. Ce fait est une indication supplémentaire favorable au choix du centre de gravité comme origine des coordonnées.

Remarques sur la précision des résultats. — Il convient de remarquer encore que le choix de la fonction $G_y$ et celui de l'origine ne sont pas les seuls facteurs qui déterminent la précision des résultats. Un autre facteur important, prédominant peut-être si l'on se réfère au cas des polarisabilités électriques, provient du choix de la fonction d'onde non perturbée $\psi_0$ qui intervient dans toutes les formules et qui n'est jamais connue avec exactitude.

Cette fonction $\psi_0$ est le plus souvent obtenue par une méthode variationnelle et son caractère approché empêche de préciser si la valeur calculée pour $\chi$ est inférieure ou supérieure à la valeur réelle supposée identique à la valeur expérimentale. En effet, si $E_0$, E et $\chi$ sont les valeurs exactes de l'énergie non perturbée, de l'énergie perturbée et de la susceptibilité, $E'_0$, E′ et $\chi'$ leurs valeurs approchées à partir des

méthodes variationnelles, le principe même de ces méthodes implique :

$$E'_0 \geqslant E_0,$$
$$E' = E'_0 - 1/2\chi'\mathcal{H}^2 \geqslant E = E_0 - 1/2\chi\mathcal{H}^2,$$

mais ces deux inégalités peuvent aussi bien être satisfaites par $\chi' > \chi$ que par $\chi' < \chi$.

En résumé, il existe 3 causes principales d'erreurs dans le calcul des susceptibilités magnétiques, comme dans beaucoup de problèmes analogues :

1° Le caractère approché de la fonction $\psi_0$ non perturbée ;

2° le caractère approché de la fonction $\vec{g}$ choisie ;

3° découlant de la cause précédente qui ne permet plus une invariance de jauge rigoureuse, une légère incertitude sur la position convenable à choisir pour l'origine des coordonnées.

***Application à la molécule d'hydrogène*** [43]. — Nous avons calculé la susceptibilité magnétique de la molécule d'hydrogène en appliquant les formules du paragraphe précédent et en utilisant diverses fonctions d'onde $\psi_0$ décrites ci-dessous. Les résultats numériques obtenus sont rassemblés dans le tableau III comportant également certains résultats

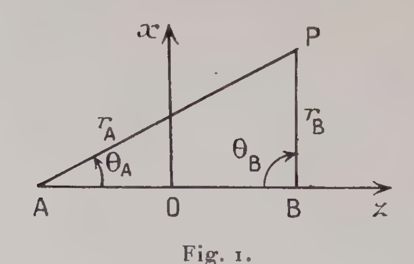



Fig. 1.

expérimentaux à titre de comparaison. Dans ce qui suit A et B désignent les deux noyaux d'hydrogène ; l'origine des coordonnées O est prise au milieu de la liaison A-B de longueur $\rho$ (distance internucléaire d'équilibre).

$\varphi_{0A}$ et $\varphi_{0B}$ sont des orbitales atomiques du type de Slater :

$$\varphi_{0A} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r_A} \qquad \varphi_{0B} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r_B}. \tag{44}$$

Le développement des diverses expressions donnant les susceptibilités conduit à des intégrales à un ou deux centres dont la plupart, explicitées par rapport à $\rho$ et $\alpha$, se trouvent dans la table de Coulson [13] ; la détermination d'autres intégrales nécessaires a fait l'objet d'une publication séparée [20].

*a)* ORBITALES MOLÉCULAIRES L. C. A. O. — La fonction $\psi_0$ est prise sous la forme d'un produit simple de deux fonctions monoélectroniques identiques :

$$\psi_0 = \varphi_0(1)\varphi_0(2), \qquad (45)$$

chacune de celles-ci étant une combinaison linéaire des orbitales atomiques (44) :

$$\varphi_0 = N(\varphi_{0A} + \varphi_{0B}) = N\left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}[e^{-\alpha r_A} + e^{-\alpha r_B}]. \qquad (46)$$

Les calculs ont été faits tout d'abord avec les valeurs des paramètres $\alpha$ et $\rho$ données par Pauling et Wilson [35], soit $\alpha = 1,193/a_0$ et $\rho = 0,73 \cdot 10^{-8}$ cm. Les approximations utilisées sont celles à un paramètre (formules 40 et 41) et à deux paramètres (formule 43).

Les deux valeurs trouvées pour le terme paramagnétique sont dans ces conditions :

— approximation à un paramètre : $1,383 \cdot 10^{-7}$,
— approximation à deux paramètres : $1,422 \cdot 10^{-7}$,

soit deux valeurs très proches de $0,14 \cdot 10^{-6}$ (cette précision est suffisante pour la comparaison avec les valeurs expérimentales) alors que les termes de Langevin sont de l'ordre de 3 à $4 \cdot 10^{-6}$. La différence de ces deux valeurs est inférieure à 3 p. 100 de leur moyenne.

Avec l'approximation à un paramètre, d'autres calculs ont encore été effectués à partir des deux systèmes :

— les paramètres de Coulson [10] : $\alpha = 1,197/a_0$, $\rho = 0,73 \cdot 10^{-8}$ cm ;
— les paramètres de Pauling et Wilson [35] voisins de ceux de Wang [51] : $\alpha = 1,166/a_0$, $\rho = 0,76 \cdot 10^{-8}$ cm.

L'ensemble de ces résultats a l'intérêt de montrer, dans une certaine mesure, l'influence de la charge nucléaire effective $\alpha$ et de la longueur de la liaison $\rho$ sur la valeur calculée de la susceptibilité (voir tableau III).

*b)* FONCTION DU TYPE HEITLER-LONDON. — La fonction est ici celle déterminée par Wang [51] :

$$\psi_0 = N[e^{-\alpha(r_{A1}+r_{B2})} + e^{-\alpha(r_{A2}+r_{B1})}] \qquad (47)$$

pour laquelle $\alpha = 1,166/a_0$, $\rho = 0,74 \cdot 10^{-8}$ cm.

On a (comme dans le cas *a*) utilisé les deux approximations à un et deux paramètres, ce qui donne pour $\chi_{yy}^{+}$ :

— approximation à un paramètre $1,651 \cdot 10^{-7}$,
— approximation à deux paramètres : $1,722 \cdot 10^{-7}$,

soit encore deux valeurs très proches (la différence est de l'ordre de 4 p. 100). A la précision demandée, on pourra adopter $0,17 \cdot 10^{-6}$.

Le calcul a été également effectué avec la même fonction mais en prenant $\rho = 0,76 \cdot 10^{-8}$ cm (approximation à un paramètre).

*Remarque importante.* — Les deux calculs *a*) et *b*) indiquent nettement que les deux approximations à un et deux paramètres conduisent à des résultats très voisins. Il paraît légitime de supposer que cette propriété restera valable pour d'autres fonctions et d'autres molécules. Dans tous les calculs ultérieurs, on s'est en conséquence borné à l'approximation à un seul paramètre pour laquelle les calculs sont beaucoup moins laborieux, puisqu'il suffit de connaître les termes de Langevin pour obtenir le terme paramagnétique et la susceptibilité totale par les formules (40) et (41).

*c)* Fonction de Weinbaum [52]. — Weinbaum a déterminé une fonction d'onde en quelque sorte intermédiaire entre (46) et (47) :

$$\psi_0 = N \left\{ \beta\left[e^{-\alpha(r_{A1}+r_{B2})} + e^{-\alpha(r_A+r_{B1})}\right] + \left[e^{-\alpha(r_{A1}+r_{A2})} + e^{-\alpha(r_{B1}+r_{B2})}\right] \right\} \quad (48)$$

avec les valeurs suivantes des divers paramètres :

$$\rho = 3{,}90625 \qquad \alpha = 1{,}193/a_0 \qquad \rho = 0{,}77 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

*d)* Orbitales moléculaires du type James-Coolidge. — Nous avons enfin utilisé une fonction $\psi_0$ de la forme (45) où $\varphi_0$ est une des orbitales déterminées par Coulson [11] suivant le type établi par James et Coolidge :

$$\varphi_0 = \sum_{m,n} c_{mn} \lambda^m \mu^n e^{-\delta\lambda} \quad (49)$$

où $\lambda$, $\mu$, $\varphi$ sont les coordonnées sphéroïdales (appelées également elliptiques) telles que :

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{\rho} \qquad \mu = \frac{r_A - r_B}{\rho}.$$

Le nombre de paramètres $c_{mn}$ peut être plus ou moins grand, et Coulson a déterminé les deux fonctions suivantes (avec $\rho = 0{,}74$ Å) :

$$\varphi_0^{(1)} = 0{,}68496 e^{-0{,}75\lambda}(1 + 0{,}23342\, \mu^2), \quad (49')$$

$$\varphi_0^{(2)} = 0{,}83247 e^{-0{,}75\lambda}(1 + 0{,}21948\, \mu^2 - 0{,}079575\, \lambda). \quad (49'')$$

Remarques sur les résultats obtenus. — Les résultats obtenus avec ces différentes fonctions sont assez proches les uns des autres (à l'exception de ceux correspondant à la fonction de Weibaum) et voisins des valeurs expérimentales. Ils ne diffèrent pas considérablement des résultats théoriques donnés par d'autres auteurs (voir tableau I), mais la méthode utilisée est plus satisfaisante puisque le terme paramagnétique n'est pas négligé *a priori* ou évalué arbitrairement. La faible valeur numérique de ce terme, dans ce cas particulier, explique l'accord satisfaisant avec l'expérience lorsqu'il est omis.

TABLEAU III

*Susceptibilité de la molécule* $H_2$ (Valeurs molaires $\times 10^6$).

| Fonction d'onde | $a_0 \times \alpha$ | $\rho\, 10^8$ | $-\chi_{zz}^L$ | $-\chi_z^L$ | $-\chi_{yy}^L$ | $-\chi^L$ | 1 paramètre $+\chi_{yy}^+$ | 1 paramètre $-\chi_{yy}$ | 1 paramètre $-\chi$ | 2 paramètres $+\chi_{yy}^+$ | 2 paramètres $-\chi_{yy}$ | 2 paramètres $-\chi$ | $\Delta = \chi_{yy} - \chi_{zz}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Orbitales moléculaires l. c. a. o. | 1,197 | 0 732 | 3,50 | 2 52 | 4,27 | 4,01 | 0,14 | 4,13 | 3.92 | | | | 0,63 |
| | 1,193 | 0,73 | 3,52 | 2 52 | 4,29 | 4,03 | 0,14 (0,136) | 4,15 | 3 94 (3,941) | 0 14 (0,142) | 4.14 | 3,94 | 0,62 |
| | 1,166 | 0.76 | 3,69 | 2,69 | 4,52 | 4 25 | 0,15 | 4.37 | 4,14 | | | | 0,68 |
| Fonction Heitler-London. . . | 1,166 | 0 74 | 3,65 | 2.70 | 4.51 | 4,22 | 0,17 (0,165) | 4 34 | 4,11 (4,111) | 0,17 (0,172) | 4 34 | 4,11 (4,106) | 0,69 |
| | 1,166 | 0.76 | 3,65 | 2,74 | 4,57 | 4,26 | 0,18 | 4,38 | 4,14 | | | | 0.73 |
| Fonction de Weinbaum . . . | 1 193 | 0,77 | 4,54 | 3,78 | 6,05 | 5,55 | 0 38 | 5,67 | 5,29 | | | | 1,14 |
| O. M. type James-Coolidge : | | | | | | | | | | | | | |
| — 2 paramètres . . . . | 1,014 | 0,74 | 4,38 | 2.86 | 5,05 | 4,83 | 0,09 | 4,96 | 4 77 | | | | 0,58 |
| — 3 paramètres . . . . | 1,014 | 0,74 | 3,47 | 2,41 | 4,15 | 3,92 | 0,11 | 4,03 | 3,85 | | | | 0,57 |
| Valeurs expérimentales : | | | | | | | | | | | | | |
| Wills et Hector [55] . . . | | | | | | | | | 3,94 | | | 3,94 | |
| Soné [38] . . . . . . . | | | | | | | | | 3,99 | | | 3,99 | |

Remarquons toutefois que la valeur calculée de $\chi_{yy}^{+}$ peut varier de manière importante suivant la fonction d'onde $\psi_0$ de départ (0,09 à $0,37.10^{-6}$). C'est là un phénomène analogue à celui rencontré, par exemple, dans le calcul des polarisabilités électriques.

Les anisotropies magnétiques sont assez bien groupées autour de 0,6-0,7 $10^{-6}$. Malheureusement, il n'existe pas de valeur expérimentale de comparaison, ce qui donnerait un critère supplémentaire pour juger du caractère satisfaisant des fonctions d'onde.

Remarquons enfin que la part diamagnétique de la susceptibilité de l'atome d'hydrogène, que l'on peut calculer rigoureusement, est de $2,38.10^{-6}$, valeur dont le double (4,76) est nettement supérieur à la susceptibilité de la molécule $H_2$. Ceci met bien en évidence l'influence des phénomènes d'interaction des atomes au sein de la molécule.

***Application aux liaisons*** C-H. — Le calcul de la susceptibilité magnétique des liaisons C-H peut s'effectuer en utilisant les formules (40) et (41) ; l'origine des coordonnées est prise au centre de gravité électronique. Les fonctions d'onde sont construites à partir d'orbitales atomiques du type Slater [36], soit :

$$\left.\begin{aligned} (s, \mathrm{C}) &= \left(\frac{\alpha^5}{3\pi}\right)^{1/2} r_\mathrm{C} e^{-\alpha r_\mathrm{C}} && \text{(état } 2s \text{ du carbone)} \\ (z, \mathrm{C}) &= \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{1/2} r_\mathrm{C} \cos\theta_\mathrm{C} e^{-\beta r_\mathrm{C}} && \text{(état } 2p \text{ du carbone)} \\ \varphi_{0\mathrm{H}} &= \left(\frac{\varepsilon^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon r_\mathrm{H}} && \text{(état } 1s \text{ de l'hydrogène)} \end{aligned}\right\} \quad (50)$$

La fonction $\psi_0$ est prise sous la forme d'un produit simple d'orbitales moléculaires monoélectroniques telles que :

$$\varphi_0 = \mathrm{N}[\varphi_{0\mathrm{C}} + k\varphi_{0\mathrm{H}}]. \quad (51)$$

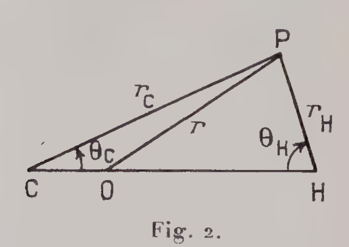



Fig. 2.

La fonction $\varphi_{0\mathrm{C}}$ est différente suivant l'état d'hybridation de l'atome de carbone. Le coefficient $k$ est destiné à tenir compte de l'influence respective des atomes de carbone et d'hydrogène sur les électrons de valence.

HYBRIDATION TÉTRAÉDRIQUE. — C'est le cas d'un atome de carbone engagé dans quatre liaisons simples. Cette hybridation est décrite par l'orbitale usuelle proposée par Pauling.

$$\varphi_{0\,C} = \frac{1}{2}(s, C) + \frac{\sqrt{3}}{2}(z, C). \tag{52}$$

Le calcul numérique a été fait avec les systèmes de coefficients suivants :

— les valeurs de Slater [36] : $\alpha = \beta = 1,625/a_0$, $\varepsilon = 1/a_0$, $k = 1$ et deux valeurs de la distance internucléaire $\rho = 1,13 . 10^{-8}$ et $\rho' = 1,09\ 10^{-8}$ cm ;

— les valeurs déterminées par Coulson dans le cas du méthane [9] [12] $\alpha = 2,98/a_0$, $\beta = 1,62/a_0$, $\rho = 1,09 . 10^{-8}$ cm, $k = 1$.

Coulson [14] a montré que l'on pouvait passer de la description par orbitales complètement délocalisées (ayant par exemple la symétrie de la molécule étudiée) à la description valentielle par des orbitales presque complètement localisées suivant une certaine liaison ; dans le cas du méthane, on obtient ainsi pour l'orbitale presque complètement localisée suivant la liaison C-$H_1$ :

$$\varphi_0 = N\left[\varphi_{0\,C} + \frac{k_1}{2}\varphi_{0\,H_1} + \frac{l_1}{2}(\varphi_{0\,H_2} + \varphi_{0\,H_3} + \varphi_{0\,H_4})\right] \tag{53}$$

avec $k_1 = 1,886$, $l_1 = 0,466$.

Nous avons conduit le calcul de la susceptibilité en utilisant une fonction (51) avec $k = k_1/2 = 0,943$, c'est-à-dire en négligeant dans la fonction (53) la contribution des trois atomes d'hydrogène $H_2$, $H_3$ et $H_4$ et en étendant l'emploi des coefficients de (53) aux liaisons C-H tétraédriques des molécules autres que le méthane.

Nous avons aussi déterminé les termes de Langevin en prenant la fonction (53) complète et en plaçant toujours l'origine des coordonnées au centre de gravité électronique de la liaison C-$H_1$ ; mais, dans ces conditions, le calcul du terme correctif paramagnétique ne peut se faire suivant la formule (40) car il n'existe plus de symétrie parfaitement cylindrique autour de l'axe C-$H_1$ qui devient axe ternaire. Si l'on emploie encore cette formule, c'est à titre d'approximation assez grossière car les égalités $\chi^+_{zz} = 0$ et $\chi^+_{xx} = \chi^+_{yy}$ ne sont plus mathématiquement garanties.

HYBRIDATION TRIGONALE. — C'est l'hybridation d'un atome de carbone engagé dans une liaison double (éthylène), elle est décrite par l'orbitale :

$$\varphi_{0\,C} = \frac{\sqrt{3}}{3}[(s, C) + \sqrt{2}(z, C)]. \tag{54}$$

Le calcul numérique a été fait avec les coefficients de Slater et ceux

de Coulson, déjà donnés ci-dessus. On a fait $k=1$ puisqu'on ne dispose pas encore d'études permettant de donner une meilleure valeur à ce coefficient. La distance internucléaire a été prise égale à $\rho=1,087.10^{-8}$ cm (pour cette valeur ainsi que les suivantes, voir l'ouvrage de Wheland [53]).

Hybridation digonale. — C'est l'hybridation d'un atome de carbone engagé dans une liaison triple (acétylène) ; elle est décrite par l'orbitale :

$$\varphi_{0C}=\frac{\sqrt{2}}{2}[(s, C)+(z, C)]. \tag{55}$$

Le calcul numérique a été fait avec les mêmes coefficients que ci-dessus ; on a pris $k=1$ et $\rho=1,057.10^{-8}$ cm.

Susceptibilité des électrons 1$s$ du carbone. — Pour arriver à la susceptibilité totale d'une molécule organique, nous avons besoin de connaître la contribution des électrons 1$s$ du carbone qui, avec les fonctions approchées utilisées, n'interviennent dans aucune liaison. La fonction d'onde décrivant ces électrons présente la symétrie sphérique, ce qui permet d'obtenir leur susceptibilité moyenne par application de la formule de Langevin :

$$\chi(1s)=-\frac{e^2}{3mc^2}(\varphi_0 \mid r^2 \mid \varphi_0) \tag{56}$$

avec $\varphi_0=\left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}e^{-\alpha r}$ et $\alpha=5,70/a_0$ (valeur de Slater et Coulson). Le calcul numérique ne présente aucune difficulté et l'on a :

$$\chi(1s)=-0,15.10^{-6} \text{ (valeur molaire).} \tag{57}$$

Remarques sur les résultats. — Les différents résultats numériques sont réunis dans le tableau IV, la dernière colonne indique la susceptibilité de la molécule de méthane connue par la relation déduite de (21) :

$$\chi(CH_4)=\chi(1s)+4\chi(CH)$$

ce qui permet une première comparaison avec l'expérience. Les coefficients de Coulson donnent des résultats meilleurs que ceux fournis par les coefficients de Slater ; cette constatation paraît logique puisque les orbitales de Coulson comportent deux paramètres et celles de Slater un seul. Les deux résultats donnés pour chaque système de coefficients $\alpha$ et $\beta$ dans le cas de l'hybridation tétraédrique, apportent quelques indications sur l'influence d'une part de la longueur de la liaison $\rho$, d'autre part, de la constante $k$ qui mesure l'importance relative de l'hydrogène et du carbone dans la liaison.

Nous avons également fait figurer dans le tableau IV la quantité Z qui mesure la position du centre de gravité électronique de la liaison à partir de l'atome de carbone, le long de la liaison C-H prise comme

TABLEAU IV

*Susceptibilités magnétiques des liaisons* C-H

(Valeurs molaires $\times 10^6$).

| Hybridation de C | $k$ | $\alpha_0 a$ | $\beta a_0$ | $\rho$-A° | $-\chi^L_{zz}$ | Z-$a_0$ | $-\chi^L_z$ | $\chi^L_{yy}$ | $\overset{+}{\chi}_{yy}$ | $-\chi_{yy}$ | $-\chi$ | $\Delta = \chi_{yy} - \chi_{zz}$ | $\chi(CH_4)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tétraédrique . . . . . . . | 1 | 1,625 | 1,625 | 1,13 | 4,07 | 1.51 | 2 51 | 4.55 | 0 03 | 4.50 | 4,35 | 0.43 | 17,56 |
| | 1 | 1,625 | 1,625 | 1,09 | 4,08 | 1,49 | 2.30 | 4.33 | 0.02 | 4,32 | 4.24 | 0.24 | 17,10 |
| | 1 | 2,98 | 1 62 | 1,09 | 3.46 | 1.37 | 2,91 | 4 64 | 0,30 | 4 34 | 4,05 | 0,88 | 16,34 |
| | 0,943 | 2 98 | 1,62 | 1,09 | 3.42 | 1 34 | 2.94 | 4,65 | 0,34 | 4 32 | 4,02 | 0,90 | 16,23 |
| Fonction complète de Coulson . | | 2.98 | 1,62 | 1.09 | 2.77 | 1.00 | 4.68 | 6 07 | 1 80 | 4,27 | 3.77 | 1.50 | 15,23 |
| Trigonale . . . . . . . . | 1 | 1.625 | 1,625 | 1,087 | 3.98 | 1,48 | 2 37 | 4.26 | 0,02 | 4,24 | 4 16 | 0,26 | |
| | 1 | 2,98 | 1 62 | 1,087 | 3.41 | 1,43 | 2.27 | 3.97 | 0 08 | 3.90 | 3,74 | 0,48 | |
| Digonale . . . . . . . . | 1 | 1,625 | 1 625 | 1,057 | 4,27 | 1,54 | 1,41 | 3.54 | 0 15 | 3,40 | 3,69 | — 0,87 | |
| | 1 | 2,98 | 1 62 | 1,057 | 3.71 | 1,34 | 1.37 | 3,22 | 0,07 | 3,15 | 3,33 | — 0.56 | |

axe des $z$. Cette grandeur est importante (elle représente le moment électrique de la liaison, dans la mesure où il est légitime de définir une telle grandeur pour une liaison séparée du reste de la molécule), car le terme de Langevin $\chi_z^L$ peut s'écrire :

$$\left.\begin{aligned} \chi_z^L &= -\frac{e^2}{2mc^2}(\psi_0 \mid z^2 \mid \psi_0) = -\frac{e^2}{2mc^2}(\psi_0 \mid (z_C - Z)^2 \mid \psi_0) \\ &= -\frac{e^2}{2mc^2}[(\psi_0 \mid z_C^2 \mid \psi_0) - 2Z(\psi_0 \mid z_C \mid \psi_0) + Z^2] \\ &= -\frac{e^2}{2mc^2}(\psi_0 \mid z_C^2 \mid \psi_0) + \frac{e^2}{2mc^2}Z^2 \end{aligned}\right\} \quad (58)$$

puisque, par définition :

$$Z = (\psi_0 \mid z_c \mid \psi_0). \quad (59)$$

Or, certains auteurs, négligeant *a priori* les termes correctifs paramagnétiques, prennent dans le cas du méthane l'origine des coordonnées à l'atome de carbone, ce qui revient à prendre le 1er terme de (58) seul, donc à majorer sa valeur absolue. On voit donc, sur cet exemple particulier, l'intérêt de la méthode générale établie dans ce travail qui permet de choisir à bon escient l'origine du rayon vecteur $\vec{r}$ intervenant dans les termes de Langevin. Puisque nous avons vu qu'en se plaçant au centre de gravité électronique, on rend la valeur absolue des termes de Langevin et le terme correctif $\chi_{yy}^+$ minima, ce dernier pourrait sans doute être négligé complètement avec une erreur moindre que celle résultant de la théorie des perturbations lorsqu'on y supprime les termes du second ordre sans avoir de moyen sûr de choisir l'origine.

***Application aux liaisons*** $\sigma$ C-C. — Nous avons encore appliqué les formules (40) et (41) au calcul de la susceptibilité des liaisons $\sigma$ entre deux atomes de carbone A et B. Les symboles $(s, A)$, $(s, B)$, $(z, A)$ et $(z, B)$ désignent les orbitales $2s$ et $2p_z$ des atomes A et B, fonctions analogues à (50) et l'origine est évidemment prise au milieu de la liaison A-B. La fonction $\psi_0$ est donnée par un produit d'orbitales moléculaires monoélectroniques $\varphi_0$ telles que :

$$\varphi_0 = N[\varphi_{0A} + \varphi_{0B}]. \quad (60)$$

Nous devons distinguer 5 cas différents, suivant l'hybridation propre de chacun des atomes de carbone.

Liaison tétraédrique-tétraédrique. — Chacun des atomes est dans un état d'hybridation tétraédrique (cas de l'éthane par exemple) et l'on a les orbitales atomiques :

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{0A} &= \frac{1}{2}(s, A) + \frac{\sqrt{3}}{2}(z, A) \\ \varphi_{0B} &= \frac{1}{2}(s, B) + \frac{\sqrt{3}}{2}(z, B) \end{aligned}\right\} \quad (61)$$

Nous avons fait le calcul numérique avec les coefficients de Slater et ceux de Coulson, en prenant pour la distance internucléaire :

$$\rho = 1{,}54.10^{-8} \text{ cm.}$$

Liaison trigonale-trigonale. — Dans le cas des liaisons doubles (éthylène), les 2 électrons engagés dans la liaison $\sigma$ sont dans un état d'hybridation trigonale, c'est-a-dire que l'on a les orbitales atomiques :

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{0A} &= \frac{\sqrt{3}}{3}[(s, A) + \sqrt{2}(z, A)] \\ \varphi_{0B} &= \frac{\sqrt{3}}{3}[(s, B) + \sqrt{2}(z, B)] \end{aligned}\right\} \qquad (62)$$

Les calculs numériques ont été faits avec les coefficients de Slater et ceux de Coulson, pour la distance internucléaire $\rho = 1{,}33.10^{-8}$ cm.

Liaison digonale-digonale — Dans le cas des liaisons triples (acétylène), les deux électrons de la liaison $\sigma$ sont dans un état d'hybridation digonale décrit par les orbitales atomiques :

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{0A} &= \frac{\sqrt{2}}{2}[(s, A) + (z, A)] \\ \varphi_{0B} &= \frac{\sqrt{2}}{2}[(s, B) + (z, B)] \end{aligned}\right\} \qquad (63)$$

Le calcul numérique a été fait en utilisant les deux systèmes de coefficients précédents et la distance internucléaire $\rho = 1{,}20.10^{-8}$ cm.

Liaison tétraédrique-trigonale. — Dans la chaîne carbonée :

$$\gt \underset{(A)}{C} - \underset{(B)}{C} = \underset{(C)}{C} \lt$$

l'atome (A) est dans un état d'hybridation tétraédrique et les atomes (B) et (C) dans un état d'hybridation trigonale. Pour la liaison A-B, on aura donc à considérer les orbitales atomiques :

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{0A} &= \frac{1}{2}(s, A) + \frac{\sqrt{3}}{2}(z, A) \\ \varphi_{0B} &= \frac{\sqrt{3}}{3}[(s, B) + \sqrt{2}(z, B)] \end{aligned}\right\} \qquad (64)$$

Nous nous sommes bornés à faire le calcul avec les coefficients de Coulson qui ont donné les meilleurs résultats dans tous les cas précédents. La distance internucléaire a été prise égale à $\rho = 1{,}54.10^{-8}$ cm (distance valable pour ce type de liaison dans le 2-butène [53]).

Liaison tétraédrique-digonale. — Enfin, le dernier cas que nous considérerons ici est celui de la chaîne carbonée $\gt \underset{(A)}{C} - \underset{(B)}{C} \equiv \underset{(C)}{C} -$ qui

TABLEAU V

*Susceptibilités magnétiques des liaisons* $\sigma$C-C

(Valeurs molaires × $10^6$).

| Hybridation | $\alpha a_0$ | $\beta a_0$ | $\rho$. A° | $-\chi^L_{zz}$ | $-\chi^L_{\zeta}$ | $-\chi^L_{xx}$ | $+\chi^L_{xx}$ | $-\chi_{xx}$ | $-\chi$ | $-\Delta = \chi_{xx} - \chi_{zz}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tétraédrique-tétraédrique. | 1 625 | 1,625 | 1,54 | 3,51 | 2.11 | 3,87 | 0,03 | 3 83 | 3,73 | 0.32 |
| | 2.98 | 1,62 | 1.54 | 2.29 | 3,71 | 4,86 | 1.36 | 3,50 | 3,10 | 1,21 |
| Trigonale-trigonale. | 1.625 | 1.625 | 1,33 | 3,54 | 1.36 | 3 13 | 0,05 | 3,08 | 3.23 | — 0,46 |
| | 2.98 | 1,62 | 1.33 | 2,04 | 2 45 | 3 47 | 0.59 | 2,88 | 2,60 | 0 84 |
| Digonale-digonale. | 1,625 | 1.625 | 1 20 | 4 35 | 1,63 | 3 81 | 0,08 | 3,73 | 3 94 | — 0,62 |
| | 2,98 | 1.62 | 1 20 | 1.81 | 2 53 | 3 43 | 0,77 | 2.66 | 2,38 | 0,85 |
| Tétraédrique-trigonale. | 2.98 | 1,62 | 1.54 | 2.24 | 3 56 | 4 68 | 1,28 | 3 40 | 3,01 | 1,16 |
| Tétraédrique-digonale. | 2,98 | 1 62 | 1,47 | 2,07 | 4 18 | 5,22 | 1,90 | 3,32 | 2 91 | 1,25 |

unit un carbone (A) à hybridation tétraédrique à un carbone (B) à hybridation digonale ; les orbitales atomiques sont alors ;

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{0A} &= \frac{1}{2}(s, A) + \frac{\sqrt{3}}{2}(z, A) \\ \varphi_{0B} &= \frac{\sqrt{2}}{2}[(s, B) + (z, B)] \end{aligned}\right\} \qquad (65)$$

Les calculs numériques ont été effectués ici encore avec les coefficients de Coulson, pour la distance internucléaire $\rho = 1,47 \cdot 10^{-8}$ cm (cas du diméthylacétylène) [53].

Remarques sur les résultats. — Les différents résultats obtenus sont réunis dans le tableau V. Il n'est pas encore possible de les comparer aux valeurs expérimentales, mais nous verrons plus loin que ce sont les coefficients de Coulson qui fournissent les meilleurs résultats. Les susceptibilités moyennes ne sont que légèrement différentes, mais l'anisotropie est par contre nettement plus variable ; malheureusement, aucune mesure expérimentale ne permet de dire quelle est la fonction d'onde simultanément la meilleure pour la susceptibilité moyenne et pour l'anisotropie.

D'autre part, il convient de remarquer que les coefficients de Coulson conduisent à un terme paramagnétique important, du même ordre de grandeur que les termes de Langevin ; ceci peut rendre l'approximation à un seul paramètre moins satisfaisante que dans le cas des liaisons C-H ou de l'hydrogène.

Enfin, il peut sembler arbitraire d'utiliser, pour des liaisons ou molécules différentes, les coefficients déterminés par Coulson pour la molécule particulière de méthane en considérant une fonction d'onde présentant la même symétrie que cette molécule. Toutefois, le fait que ces coefficients donnent les meilleurs résultats justifie ce procédé dans une certaine mesure ; c'est là d'ailleurs un inconvénient inhérent à beaucoup d'études de chimie théorique, inconvénient que les coefficients de Slater n'évitent pas puisqu'ils sont déterminés en recherchant l'énergie minimum de l'*atome* de carbone.

**Calcul de la susceptibilité des liaisons $\pi$.** — ***Approximations utilisées. Formules générales approchées.*** — Dans le cas de liaisons multiples entre deux atomes, en plus d'une liaison $\sigma$ dont la susceptibilité a été calculée au paragraphe précédent, il existe une ou deux liaisons assurées par des électrons $\pi$ et ne présentant plus une symétrie cylindrique autour de l'axe A-B de la liaison.

Nous allons considérer ici des liaisons homopolaires pour lesquelles interviennent des électrons de valence appartenant aux couches L des atomes impliqués. De même qu'une combinaison linéaire des orbitales atomiques ($2s$) et ($2p_z$) représente les orbitales moléculaires $\sigma$, il con-

vient de rendre compte des orbitales $\pi$ à l'aide de combinaisons linéaires des fonctions $2p_x$ ou $2p_y$. Pour les triples liaisons, il y a lieu de distinguer des electrons $\pi_x$ et $\pi_y$ qui jouent des rôles équivalents et pour lesquels on a :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{zz}(\pi_x) &= \chi_{zz}(\pi_y) \\ \chi_{yy}(\pi_x) &= \chi_{xx}(\pi_y) \\ \chi_{xx}(\pi_x) &= \chi_{yy}(\pi_y) \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

Quant aux autres composantes $\chi_{uv}(u \neq v)$, elles seront nulles par raison de symétrie, puisque les trois plans de coordonnées choisis sont des plans de symétrie moléculaire.

Nous pouvons donc nous borner à calculer les termes $\chi_{uu}$ pour des électrons $\pi_x$ décrits par des combinaisons des seules orbitales atomiques $(2p_x)$ du type de Slater :

$$\left.\begin{aligned} \psi_{0A} &= \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{1/2} x_A e^{-\beta r_A} = \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{1/2} r_A \sin\theta_A \cos\varphi e^{-\beta r_A} \\ \varphi_{0B} &= \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{1/2} x_B e^{-\beta r_B} = \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{1/2} r_B \sin\theta_B \cos\varphi e^{-\beta r_B} \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

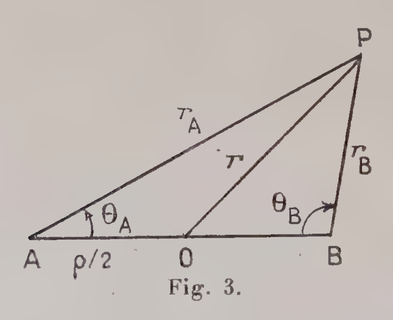


Fig. 3.

Nous pouvons toujours écrire, avec les mêmes notations que précédemment :

$$\chi_{uu} = \chi_{uu}^L + \chi_{uu}^+ \tag{68}$$

et le terme de Langevin $\chi_{uu}^L$ est donné par l'intégrale portant sur un seul électron :

$$\chi_{uu}^L = -\frac{e^2}{2mc^2} (\psi_0 \mid v^2 + w^2 \mid \psi_0) = \chi_v^L + \chi_w^L \tag{69}$$

avec :

$$\chi_v^L = -\frac{e^2}{2mc^2} (\psi_0 \mid v^2 \mid \psi_0). \tag{70}$$

Quelle que soit la forme analytique choisie pour la combinaison représentant $\psi_0$, cette fonction est nécessairement antisymétrique en $x$,

symétrique en $y$ et $z$. Puisque le carré de la fonction perturbée $\psi^2 = \psi_0^2[1 + \mathcal{H}_u^2 G_u^2]$ (avec toujours $\vec{g} = i\vec{G}$) doit continuer d'admettre les plans de coordonnées comme plans de symétrie, on doit avoir :

$$\left.\begin{array}{l} G_u(x, y, z) = \pm G_u(-x, y, z) \\ G_u(x, y, z) = \pm G_u(x, -y, z) \\ G_u(x, y, z) = \pm G_u(x, y, -z) \end{array}\right\} \quad (71)$$

Le terme correctif $\chi_{uu}^+$ est donné par l'expression habituelle dans laquelle la fonction $g_u$ n'est pas supposée solution rigoureuse de l'équation d'Euler correspondante que l'on ne sait résoudre :

$$\chi_{uu}^+ = -\frac{4e}{mc}(\psi_0 \mid g_u M_u \mid \psi_0) + \frac{h^2}{2\pi^2 m}(\psi_0 \mid \overrightarrow{\text{grad}}\, g_u\, \overrightarrow{\text{grad}}\, g_u \mid \psi_0). \quad (72)$$

Pour calculer effectivement les 3 termes correctifs $\chi_{uu}^+$, il y a lieu de distinguer les 3 directions $x$, $y$ et $z$ dont les caractères de symétrie ne sont pas identiques.

$a$) Calcul du terme $\chi_{xx}^+$. — L'expression (72) devient dans ce cas :

$$\chi_{xx}^+ = -\frac{2eh}{\pi mc}\left(\psi_0 \middle| G_x\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right) \middle| \psi_0\right) - \frac{h^2}{2\pi^2 m}\left(\psi_0 \middle| \left|\overrightarrow{\text{grad}}\, G_x\right|^2 \psi_0\right). \quad (73)$$

Il est facile de voir, sur l'équation d'Euler correspondante, que l'on peut séparer la variable $\varphi$ (en coordonnées cylindriques $\rho$, $\varphi$, $z$) en posant :

$$g_x = iG_x = iH(\rho, z) \sin \varphi. \quad (74)$$

D'autre part, pour que la 1re intégrale de (73) soit différente de zéro, il faut encore que $G_x$ soit symétrique en $x$, antisymétrique en $y$ et $z$ ; les plans $xOy$ et $xOz$ sont des plans nodaux pour $G_x$. La fonction (74) vérifiera bien ces conditions si l'on prend :

$$H(\rho, z) = -H(\rho, -z). \quad (75)$$

Toutes ces constatations nous conduisent à envisager des fonctions $G_x$ approchées satisfaisant aux conditions (74) et (75), c'est-à-dire du type :

$$G_x = \sum_{m,n} \alpha_{mn}\rho^m y z^{2n+1} \quad (76)$$

($m$ et $n$ entiers positifs).

Si nous supposons tout d'abord, par analogie avec les études précédentes, que l'emploi de fonctions à un seul paramètre peut donner des résultats satisfaisants, il est indiqué de choisir la fonction approchée :

$$G_x = ayz. \quad (77)$$

En intégrant par parties le 1er terme de (73), il vient :

$$\left.\begin{aligned}\chi_{xx}^{+} &= -\frac{eh}{\pi mc}(\psi_0 \mid z^2 - y^2 \mid \psi_0)a - \frac{h^2}{2\pi^2 m}(\psi_0 \mid z^2 + y^2 \mid \psi_0)a^2 \\ &= \frac{2hc}{\pi e}(\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_y^{\mathrm{L}})a + \frac{h^2c^2}{\pi^2 e^2}(\chi_z^{\mathrm{L}} + \chi_y^{\mathrm{L}})a^2\end{aligned}\right\} \quad (78)$$

Par ajustement du paramètre $a$, le terme correctif paramagnétique s'écrit :

$$\chi_{xx}^{+} = -\frac{(\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_y^{\mathrm{L}})^2}{\chi_z^{\mathrm{L}} + \chi_y^{\mathrm{L}}} = -\frac{(\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_y^{\mathrm{L}})^2}{\chi_{xx}^{\mathrm{L}}} \quad (79)$$

soit encore pour la susceptibilité totale :

$$\chi_{xx} = \frac{4\chi_y^{\mathrm{L}}\chi_z^{\mathrm{L}}}{\chi_y^{\mathrm{L}} + \chi_z^{\mathrm{L}}} = \frac{4\chi_y^{\mathrm{L}}\chi_z^{\mathrm{L}}}{\chi_{xx}^{\mathrm{L}}}. \quad (80)$$

*b*) Calcul du terme $\chi_{yy}^{+}$. — L'expression (72) s'écrit ici :

$$\chi_{yy}^{+} = \frac{-2eh}{\pi mc}\left(\psi_0 \left| G_y\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)\right| \psi_0\right) - \frac{h^2}{2\pi^2 m}\left(\psi_0 \left| \,|\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, G_y|^2 \right| \psi_0\right). \quad (81)$$

La variable $\varphi$ n'est plus séparable, mais pour que la 1re intégrale de (81) ne soit pas nulle, il faut que $G_y$ soit antisymétrique en $x$ et $z$, symétrique en $y$. Les plans $yOz$ et $xOy$ sont des plans nodaux pour $G_y$ et il convient de prendre des fonctions de la forme :

$$G_y = \sum_{n,p,q} \alpha_{npq} x^{2n+1} y^{2p} z^{2q+1}. \quad (82)$$

En adoptant encore l'approximation à un seul paramètre et en prenant une fonction approchée analogue à (77) :

$$G_y = bxz \quad (83)$$

un calcul identique à celui du paragraphe *a*) conduit aux formules suivantes, obtenues à partir de (79) et (80) par permutation circulaire de $x$, $y$, $z$ :

$$\chi_{yy}^{+} = -\frac{(\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_x^{\mathrm{L}})^2}{\chi_z^{\mathrm{L}} + \chi_x^{\mathrm{L}}} = -\frac{(\chi_z^{\mathrm{L}} - \chi_x^{\mathrm{L}})^2}{\chi_{yy}^{\mathrm{L}}} \quad (8$$

$$\chi_{yy} = \frac{4\chi_x^{\mathrm{L}}\chi_z^{\mathrm{L}}}{\chi_x^{\mathrm{L}} + \chi_z^{\mathrm{L}}} = \frac{4\chi_x^{\mathrm{L}}\chi_z^{\mathrm{L}}}{\chi_{yy}^{\mathrm{L}}}. \quad (8$$

*c*) Calcul du terme $\chi_{zz}^{+}$. — L'expression (85) s'écrit dans ce derni cas :

$$\chi_{zz}^{+} = -\frac{2eh}{\pi mc}\left(\psi_0 \left| G_z\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\right| \psi_0\right) - \frac{h^2}{2\pi^2 m}\left(\psi_0 \left| \,|\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, G_z|^2 \right| \psi_0\right). \quad (8$$

Pour que la 1re intégrale de (86) ne soit pas nulle, des considérations de symétrie montrent que $G_z$ doit être antisymétrique en $x$ et $y$, symétrique en $z$; les plans $xOz$ et $yOz$ sont plans nodaux pour $G_z$, d'où :

$$G_z = \sum_{n,p,q} \alpha_{npq} x^{2n+1} y^{2p+1} z^{2q}. \tag{87}$$

L'approximation à un seul paramètre sera :

$$G_z = dxy. \tag{88}$$

Comme précédemment, les formules seront analogues à (79), (84) et (80), (85) :

$$\chi_{zz}^{+} = -\frac{(\chi_x^L - \chi_y^L)^2}{\chi_x^L + \chi_y^L} = -\frac{(\chi_x^L - \chi_y^L)^2}{\chi_{zz}^L} \tag{89}$$

$$\chi_{zz} = \frac{4\chi_x^L \chi_y^L}{\chi_x^L + \chi_y^L} = \frac{4\chi_x^L \chi_y^L}{\chi_{zz}^L}. \tag{90}$$

Comme la fonction $\psi_0$ dépend de la variable $\varphi$ par le facteur $\cos\varphi$ provenant de (67), l'étude de l'intégrale (70) montre que :

$$\chi_y^L = 1/3\, \chi_x^L, \tag{91}$$

ce qui permet de déterminer toutes les susceptibilités à partir des deux termes de Langevin $\chi_x^L$ et $\chi_z^L$.

***Application aux électrons $\pi$ de la double liaison*** C = C ***(Liaison éthylénique)*** [44]. — Calcul avec différentes fonctions d'onde $\psi_0$. — La liaison éthylénique comporte deux électrons $\pi$ dont nous allons calculer la susceptibilité à l'aide des résultats du paragraphe précédent, en utilisant différentes formes de la fonction non perturbée $\psi_0$ qui peuvent toutes se déduire de :

$$\left.\begin{aligned}\psi_0 &= N[\varphi_{0A}(1)\varphi_{0B}(2) + \varphi_{0A}(2)\varphi_{0B}(1) + \lambda\{\varphi_{0A}(1)\varphi_{0A}(2) + \varphi_{0B}(1)\varphi_{0B}(2)\}] \\ &= N[\{\varphi_{0B}(2) + \lambda\varphi_{0A}(2)\}\varphi_{0A}(1) + \{\varphi_{0A}(2) + \lambda\varphi_{0B}(2)\}\varphi_{0B}(1)]\end{aligned}\right\} \tag{92}$$

$\varphi_{0A}$ et $\varphi_{0B}$ sont les orbitales atomiques (67) et $\lambda$ un paramètre prenant différentes valeurs suivant la fonction choisie. Nous avons adopté les 4 fonctions suivantes :

1° un produit d'orbitales moléculaires l. c. a. o., c'est-à-dire $\lambda = 1$, avec les coefficients de Slater, soit :

$$\beta = 1{,}625/a_0 \qquad \text{et} \qquad \rho = 1{,}33 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}; \qquad [53]$$

2° une fonction du type Heitler-London correspondant à $\lambda = 0$ et aux mêmes coefficients $\beta$ et $\rho$ que ci-dessus;

3° la fonction de Craig [15] pour laquelle $\lambda = 2{,}264$ :

$$\beta = 1{,}716/a_0 \qquad \text{et} \qquad \rho = 1{,}33 \cdot 10^{-8}\ \text{cm};$$

4° une fonction du type de Craig légèrement modifiée en prenant pour la constante $\beta$ la valeur de Slater 1,625 au lieu de 1,716, toujours avec $\lambda = 0{,}264$ et $\rho = 1{,}33.10^{-8}$. Grâce aux intégrales déjà calculées, ce calcul ne présentait pas de difficultés particulières et peut donner une indication sur l'influence de la charge nucléaire effective.

Le tableau VI permet de comparer les différents résultats numériques. On peut remarquer que les termes correctifs sont plus importants par rapport aux termes de Langevin que dans le cas de l'hydrogène.

D'autre part, en utilisant ces valeurs et les meilleures valeurs obtenues pour la liaison $\sigma$ et les liaisons C-H, la détermination de la susceptibilité de l'éthylène conduit à un résultat théorique nettement plus élevé que celui fourni par l'expérience.

FORMULES MODIFIÉES TENANT COMPTE DE L'EXISTENCE D'UN PLAN NODAL POUR LA FONCTION $\psi_0$. — Le désaccord précédent semble lié aux propriétés particulières du plan nodal éthylénique. Ce plan $yOz$ (plan $\pi$) correspond à une valeur nulle de la fonction d'onde non perturbée $\psi_0$. Si l'on écrit l'équation d'Euler sous la forme suivante :

$$\frac{4\pi^2 e}{h^2 c}\psi_0(M_{u_1} + M_{u_2})\psi_0 + \psi_0^2 \Delta g_u + 2\psi_0 \overrightarrow{\text{grad}}\, \psi_0 \overrightarrow{\text{grad}}\, g_u = 0 \qquad (93)$$

pour laquelle on n'a pas effectué la suppression du facteur commun $\psi_0$ (simplification qui conduit à la forme habituelle 111,29), on voit facilement que dans le plan $\pi$ cette équation est automatiquement vérifiée quelle que soit la fonction $g_u$ puisque $\psi_0$ $(P_1, P_2,) \equiv 0$ pour des positions $P_1$ et $P_2$ des électrons situés dans le plan $\pi$. Ceci permet de séparer l'espace complet D en deux moitiés $D^+$ et $D^-$ séparées par le plan nodal $\pi$ ($D^+$ du côté des $x$ positifs, $D^-$ du côté des $x$ négatifs), dans chacune desquelles on peut chercher à résoudre l'équation (93) et déterminer une fonction $g_u$. Les deux demi-espaces jouent évidemment des rôles symétriques et il suffira par exemple de raisonner sur le domaine $D^+$.

Les deux fonctions $g_u^+$ et $g_u^-$ peuvent ou non se raccorder dans le plan $\pi$ ; si elles ne se raccordent pas, la fonction complète $g_u$ est discontinue dans le plan nodal, mais cette discontinuité n'a pas de conséquence en ce qui concerne les diverses grandeurs physiques calculées dans ce travail, puisqu'elle est toujours liée dans les diverses intégrales à une fonction $\psi_0$ nulle. Ce phénomène est analogue à celui déjà rencontré au cours du calcul de certaines polarisabilités atomiques [1 et l'on montre facilement qu'il est toujours possible si on le désire, de remplacer une fonction $g_u$ discontinue par une fonction continue infiniment voisine donnant les mêmes résultats à un infiniment petit du 1er ordre près.

Il conviendra donc de calculer les divers termes de Langevin et par

TABLEAU VI

*Valeurs molaires de* $(-\chi) \times 10^6$ *pour les électrons* $\pi$ *de* $C=C$.

| Fonction $\psi_0$ | $\chi^L_x$ | $\chi^L_z$ | $\chi^L_{xx}$ | $\chi^L_{yy}$ | $\chi^L_{zz}$ | $\chi^+_{xx}$ | $\chi^+_{yy}$ | $\chi^+_{zz}$ | $\chi_{xx}$ | $\chi_{yy}$ | $\chi_{zz}$ | $\chi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O. M. l. c. a. o. | 4,32 | 6,53 | 7,97 | 10,85 | 5,76 | — 3,55 | — 0,45 | — 1,44 | 4,42 | 10,40 | 4,32 | 6,38 |
| Heitler-London | 4,14 | 5,57 | 6,95 | 9,71 | 5,52 | — 2,53 | — 0,21 | — 1,38 | 4,42 | 9,50 | 4,14 | 6,02 |
| Craig | 3,63 | 5,70 | 6,91 | 9,33 | 4,85 | — 2,91 | — 0,46 | — 1,21 | 4,00 | 8,88 | 3,63 | 5,50 |
| Craig modifiée | 4,25 | 6,14 | 7,56 | 10,39 | 5,66 | — 2,96 | — 0,35 | — 1,42 | 4,60 | 10,05 | 4,25 | 6,30 |

magnétiques pour un seul demi-espace D+. Tout ce qui a été signal pour l'espace entier, à propos de l'invariance de jauge et du choix d l'origine des coordonnées, s'applique pour le domaine D+ ; en part culier, il est indiqué de choisir l'origine au centre de gravité électroniqu partiel de D+, afin de rendre la valeur absolue du terme de Langevi aussi faible que possible. Finalement on aura à déterminer (dans nouveau système de coordonnées X, Y, Z) :

$$\chi^{L}_{UU} = -\frac{e^2}{mc^2}(\psi_0 \mid V^2 + W^2 \mid \psi_0)_{D^+} = \chi^{L}_{V} + \chi^{L}_{W}. \quad (9$$

$$\chi^{+}_{UU} = -\frac{8e}{mc}(\psi_0 \mid g^{+}_{U} M_U \mid \psi_0)_{D^+} + \frac{h^2}{\pi^2 m}(\psi_0 \mid \overrightarrow{\text{grad}}\, g^{+}_{U}\ \overrightarrow{\text{grad}}\, g^{+}_{U} \mid \psi_0)_{D^+}. \quad (9$$

L'indice D+ indique que les intégrales sont calculées seulement sur demi-espace D+, et les divers coefficients numériques ont été multipli par 2 de manière à arriver directement aux susceptibilités valabl pour tout l'espace. La seule coordonnée modifiée par rapport au anciennes $(x, y, z)$ est la coordonnée X et l'on a dans D+ :

$$x = X + X_0 \qquad y = Y \qquad z = Z \quad (9$$

où $X_0$ représente la position du centre de gravité électronique de D déterminée par la relation :

$$X_0 = 2(\psi_0 \mid x \mid \psi_0)_{D^+}. \quad (9$$

Les nouveaux termes de Langevin (94) peuvent être exprimés en fon tion de ceux déjà calculés au paragraphe *a*) par les relations :

$$\left.\begin{array}{lll} \chi^{L}_{X} = \chi^{L}_{x} - \dfrac{e^2}{2mc^2}X_0 & \chi^{L}_{Y} = \chi^{L}_{y} & \chi^{L}_{Z} = \chi^{L}_{z} \\ \chi^{L}_{XX} = \chi^{L}_{xx} & \chi^{L}_{YY} = \chi^{L}_{yy} - \dfrac{e^2}{2mc^2}X_0 & \chi^{L}_{ZZ} = \chi^{L}_{zz} - \dfrac{e^2}{2mc^2}X_0 \end{array}\right\} \quad ($$

Les symétries des fonctions $g^{+}_{U}$ par rapport aux coordonnées Y et Z s les mêmes que celles des fonctions $g_u$ par rapport à $y$ et $z$, mais symétrie en X n'est plus obligatoirement la même que celle en $x$. peut néanmoins, par analogie avec les autres coordonnées et avec fonctions approchées adoptées précédemment, conserver le même t de développement limité pour $g^{+}_{U}$. Pour l'approximation à un seul pa mètre, les fonctions approchées $g^{+}_{U}$ seront alors :

$$g^{+}_{U} = a VW. \quad ($$

Des calculs absolument comparables à ceux du paragraphe *a*) cond sent aux termes paramagnétiques :

$$\chi^{+}_{UU} = -\frac{(\chi^{L}_{V} - \chi^{L}_{W})^2}{\chi^{L}_{V} + \chi^{L}_{W}} = -\frac{(\chi^{L}_{V} - \chi^{L}_{W})^2}{\chi^{L}_{UU}} \quad ($$

et aux susceptibilités totales :

$$\chi_{UU} = \frac{4\chi_V^L\chi_W^L}{\chi_V^L + \chi_W^L} = \frac{4\chi_V^L\chi_W^L}{\chi_{UU}}. \tag{101}$$

Par rapport aux résultats du paragraphe *a*), on aura :

$$\chi_{XX} = \chi_{xx} \qquad \chi_{YY} < \chi_{yy} \qquad \chi_{ZZ} < \chi_{zz}.$$

Ceci montre bien que les résultats trop élevés obtenus précédemment se trouveront nécessairement améliorés.

Nous avons conduit le calcul numérique en utilisant les orbitales moléculaires l.c.a.o. et la fonction de Craig. Le tableau VII rassemble les résultats obtenus pour les divers termes et comporte également la distance $X_0$ (voir p. 62).

***Application aux électrons $\pi$ de la triple liaison*** C ≡ C (Liaison acétylénique) [45]. — La triple liaison acétylénique est assurée par deux électrons $\sigma$ dont la susceptibilité a été calculée précédemment et par deux paires d'électrons $\pi$ que nous supposons convenablement décrites par les fonctions $\psi_{0x}$ et $\psi_{0y}$, combinaisons linéaires respectivement des orbitales atomiques $2p_x$ et $2p_y$. Ces deux fonctions sont dégénérées et cette particularité impose de distinguer deux cas, suivant la direction du champ magnétique appliqué.

Calcul de la susceptibilité $\chi_{zz}$. — Si la direction du champ magnétique est parallèle à la liaison A-B prise comme axe des $z$, la symétrie du système perturbé reste la même que celle de la molécule non perturbée (symétrie cylindrique autour de A-B) et chaque électron doit être représenté par une fonction d'onde $\psi_0$ complexe présentant cette symétrie, soit par exemple :

$$\psi_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}[\psi_{0x} \pm i\psi_{0y}] = \Phi(\rho, z)e^{\pm i\varphi}. \tag{102}$$

Dans ces conditions, les formules générales établies dans ce travail seulement pour des fonctions d'onde réelles pures, ne sont plus valables.

Toutefois, l'examen des expressions (III, 2 et 3) des opérateurs hamiltoniens perturbé et non perturbé, montre que l'on a par définition, tout au moins de manière approchée :

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0, \tag{103}$$

et :

$$\left.\begin{aligned} H'\psi_0 &= -\frac{e}{2mc}\mathcal{H}_zM_z\psi_0 + \frac{e^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\mathcal{H}_z^2\psi_0 \\ &= \pm\frac{eh}{4\pi mc}\mathcal{H}_z\psi_0 + \frac{e^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\mathcal{H}_z^2\psi_0 \\ \text{puisque :}& \\ M_z\psi_0 &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi_0}{\partial\varphi} = \frac{h}{2\pi i}\Phi(\rho,z)\frac{\partial e^{\pm i\varphi}}{\partial\varphi} = \pm\frac{h}{2\pi}\psi_0 \end{aligned}\right\} \tag{104}$$

De (103) et (104), on déduit que $\psi_0$ est fonction propre approchée
l'hamiltonien total $H = H_0 + H'$ ; comme la fonction perturbée défin
par $\psi = \psi_0[1 + g_z\mathcal{H}_z]$ est aussi fonction propre de ce même hamiltoni
et pour le même état par raison de continuité, on a nécessaireme
l'identité $\psi \equiv \psi_0$. La fonction $g_z$ est par suite identiquement nulle ai
que le terme paramagnétique $\chi_{zz}^{+}$. La susceptibilité $\chi_{zz}$ se réduit ici
terme de Langevin donné, pour une paire d'électrons, par l'expressio

$$\chi_{zz} = \chi_x^L + \chi_y^L = -\frac{e^2}{2mc^2}(\overline{\psi}_0 \mid x^2 + y^2 \mid \psi_0). \quad (10$$

Dans l'égalité (105), on a négligé le 1er terme de (104) dont
valeur moyenne n'est pas nulle mais donne des contributions égales
de signes contraires pour les deux paires d'électrons $\pi$, si bien que
terme disparaît effectivement de la susceptibilité de la liaison.

On peut encore remplacer, dans l'intégrale (105) la fonction
par $\psi_{0x}$ ou $\psi_{0y}$, sans rien changer au résultat numérique.

Calcul des susceptibilités $\chi_{xx}$ et $\chi_{yy}$. — Lorsque le champ magn
tique est appliqué suivant une direction perpendiculaire à la li
son A-B, $Ox$ par exemple, la molécule perturbée ne présente plus
symétrie cylindrique et chaque paire d'électrons $\pi$ doit être à nouve
décrite par l'une des fonctions $\psi_{0x}$ ou $\psi_{0y}$. Le problème devient ide
que à celui traité pour la double liaison éthylénique. En particul
pour la paire d'électrons décrite par la fonction $\psi_{0x}$, il faut tenir com
de l'existence du plan nodal $yOz$ et séparer l'espace entier en d
demi-espaces $D^+$ et $D^-$ pour chacun desquels les coordonnées ser
mesurées à partir du centre de gravité électronique partiel dont
position sur l'axe des $x$ est $X_0$ ; on appliquera les formules (96) à (1
qui concernent les coordonnées X et Y.

Récapitulation des formules. Calculs numériques. — Finaleme
il convient d'évaluer les termes suivants qui portent sur une seule p
d'électrons :

$$\chi_x^L = -\frac{e^2}{2mc^2}(\psi_{0x} \mid x^2 \mid \psi_{0x}). \quad (1$$

$$\chi_X^L = \chi_x^L - \frac{e^2}{2mc^2}\chi_0^2 = \chi_x^L - \frac{2e^2}{mc^2} \mid (\psi_{0x} \mid x \mid \psi_{0x})_{D^+} \mid^2. \quad ($$

$$\chi_Z^L = \chi_z^L = -\frac{e^2}{2mc^2}(\psi_{0x} \mid z^2 \mid \psi_{0x}). \quad ($$

Toutes les autres grandeurs dériveront des résultats précédents par

$$\chi_Y^L = \chi_y^L = \frac{1}{3}\chi_x^L. \quad ($$

$$\chi_{ZZ} = \chi_{zz} = \chi_{zz}^L = \chi_x^L + \chi_y^L = \frac{4}{3}\chi_x^L. \quad ($$

$$\chi^{+}_{XX} = -\frac{(\chi^{L}_{y} - \chi^{L}_{Z})^2}{\chi^{L}_{Y} + \chi^{L}_{Z}} = -\frac{(\chi^{L}_{Y} - \chi^{L}_{Z})^2}{\chi^{L}_{XX}}. \qquad (111)$$

$$\chi_{XX} = \frac{4\chi^{L}_{Y}\chi^{L}_{Z}}{\chi^{L}_{Y} + \chi^{L}_{Z}} = \frac{4\chi^{L}_{Y}\chi^{L}_{Z}}{\chi^{L}_{XX}}. \qquad (112)$$

$$\chi^{+}_{YY} = \frac{(\chi^{L}_{X} - \chi^{L}_{Z})^2}{\chi^{L}_{X} + \chi^{L}_{Z}} = -\frac{(\chi^{L}_{Y} - \chi^{L}_{Z})^2}{\chi^{L}_{YY}}. \qquad (113)$$

$$\chi_{YY} = \frac{4\chi^{L}_{X}\chi^{L}_{Z}}{\chi^{L}_{X} + \chi^{L}_{Z}} = \frac{4\chi^{L}_{X}\chi^{L}_{Z}}{\chi^{L}_{YY}}. \qquad (114)$$

Pour les susceptibilités relatives à la paire d'électrons $\pi$ décrite par la fonction $\psi_{0y}$ on utilisera les mêmes formules après une permutation des coordonnées X et Y.

Nous avons effectué les calculs numériques avec des fonctions $\psi_{0x}$ analogues à la fonction $\psi_0$ donnée par (92) :

1° une fonction produit d'orbitales moléculaires l.c.a.o. (O. M.) pour laquelle $\lambda = 1$ ;

2° une fonction du type Heitler-London (H.L.) ($\lambda = 0$) en utilisant les coefficients de Slater $\beta = 1{,}625/a_0$ et la distance internucléaire $\rho = 1{,}20 . 10^{-8}$ cm.

Le tableau VIII (voir page 62) réunit les résultats obtenus.

**Comparaison avec les résultats expérimentaux et les systématiques magnétochimiques.** — L'ensemble des résultats calculés pour les divers types de liaison carbone-carbone et carbone-hydrogène permet de connaître par additivité les susceptibilités moyennes théoriques des carbures aliphatiques saturés ou insaturés.

Avant d'examiner un certain nombre d'exemples et de comparer les résultats théoriques et expérimentaux, nous donnons dans le tableau IX les susceptibilités moyennes des diverses liaisons étudiées jusqu'ici (voir tableaux IV, V, VII et VIII) et permettant l'obtention rapide des susceptibilités des composés comportant uniquement ces liaisons.

On voit que les nombres de la 1re colonne sont systématiquement supérieurs à ceux de la 2e et les valeurs en italique sont celles qui ont été utilisées pour la comparaison avec les résultats expérimentaux.

TABLEAU VII

*Valeur de* $(-\chi).10^6$ *pour les électrons* $\pi$ *de* C = C

(Compte tenu des propriétés du plan nodal).

| Fonction $\psi_0$ | $X_0/a_0$ | $\chi_X^L$ | $\chi_Y^L$ | $\chi_Z^L$ | $\chi_{XX}^L$ | $\chi_{YY}^L$ | $\chi_{ZZ}^L$ | $\chi_{XX}^+$ | $\chi_{YY}^+$ | $\chi_{ZZ}^+$ | $\chi_{XX}$ | $\chi_{YY}$ | $\chi_{ZZ}$ | $\chi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O. M. l. c. a. o. . . . | 1,19 | 0,93 | 1,44 | 6,53 | 7,97 | 7,47 | 2,37 | — 3.25 | — 4,20 | — 0,11 | 4,72 | 3.27 | 2,27 | 3.42 |
| Craig . . . . . . . . | 1,07 | 0,92 | 1,21 | 5,70 | 6,91 | 6,62 | 2,13 | — 2,91 | — 3,45 | — 0,04 | 4,00 | 3,15 | 2,09 | 3,08 |

TABLEAU VIII

*Valeurs de* $(-\chi).10^6$ *pour une paire d'électrons* $\pi$ *de* C ≡ C.

| Fonction $\psi_0$ | $\chi_x^L$ | $X_0/a_0$ | $\chi_X^L$ | $\chi_Y^L$ | $\chi_Z^L$ | $\chi_{XX}^L$ | $\chi_{YY}^L$ | $\chi_{ZZ}$ | $\chi_{XX}^+$ | $\chi_{YY}^+$ | $\chi_{XX}$ | $\chi_{YY}$ | $\chi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O. M. l. c. a. o. . . . | 4.32 | 1,11 | 1.38 | 1,44 | 5,79 | 7,23 | 7,17 | 5,76 | — 2,63 | — 2,71 | 4,60 | 4,46 | 4,94 |
| H. L. . . . . . . . . | 4,16 | 1,14 | 1,09 | 1,39 | 4,97 | 6,35 | 6.05 | 5,55 | — 2,02 | — 2,48 | 4.34 | 3,57 | 4,49 |

TABLEAU IX

*Susceptibilités moyennes des diverses liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène.*

| Hybridation | Coefficients de Slater | Coefficients de Coulson |
|---|---|---|
| *Liaisons* C-H : | | |
| 1) Hybr. tétraédrique (CH1) . . . . | 4.35($\rho$ = 1.13)<br>*4.24*($\rho$ = 1.09) | 4.05 ($k$ = 1)<br>*4.02* ($k$ = 0.943)<br>3.77<br>(F. de Coulson complète) |
| 2) Hybr. trigonale (CH-2) . . . . . | *4,16* | *3,74* |
| 3) Hybr. digonale (CH-3) . . . . . | *3.69* | *3,33* |
| *Liaisons* σC-C : | | |
| 1) Hybr. tétraédrique-tétraédrique (CC-1). | *3.73* | *3,10* |
| 2) Hybr. trigonale-trigonale (CC-2) . . | *3,23* | *2,60* |
| 3) Hydr. digonale-digonale (CC-3). . . | *3,94* | *2,38* |
| 4) Hybr. tétraédrique-trigonale (CC-4) . | | *3,01* |
| 5) Hybr. tétraédrique-digonale (CC-5) . | *2,91* | |
| *Liaisons* πC-C : | *Orb. moléc.* | *Craig ou H.L.* |
| 1) Ethylénique (CCπ-1) . . . . . . | *3.42* | *3.08* |
| 2) Acétylénique (CCπ 2) . . . . . | *4.94* | *4.49* |

Les valeurs en italique sont celles qui seront utilisées dans les calculs ultérieurs.

***Susceptibilité des carbures saturés aliphatiques.*** — Dans la pre-nière colonne du tableau IV, nous avons indiqué les valeurs obtenues our le méthane avec les différentes fonctions d'onde utilisées. Si nous mettons le dernier résultat (15,23) qui est numériquement acceptable nais théoriquement sujet à caution (puisqu'il provient de l'emploi de a fonction de Coulson légèrement délocalisée faisant intervenir les atomes d'hydrogene et avec une approximation un peu arbitraire our calculer le terme correctif), les valeurs obtenues varient entre 6,08 et 17,41, soit une différence inférieure à 8 p. 100.

En comparant aux résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs t aux résultats expérimentaux qui ont été réunis dans le tableau II, on onstate une nette diminution des valeurs théoriques (25,3 était la neilleure valeur obtenue par Coulson) et un bien meilleur accord avec es mesures (la valeur 12,2 mesurée par Bitter [4] est sans doute trop aible, par suite d'impuretés présentes dans le gaz ; 17,72 et 15,4 valeurs rovenant de l'application de l'ancienne et de la nouvelle systématique e Pascal et de ses collaborateurs).

Suivant le principe de la méthode utilisée (additivité par liaisons) qui est analogue au principe empirique des systématiques magnéto-chimiques (additivité par liaisons ou par atomes et accidents de structure), un carbure saturé $C_nH_{2n+2}$ aura une susceptibilité moyenne théorique donnée par la relation :

$$\chi(C_nH_{2n+2}) = (n-1)\chi(CC-1) + (2n+2)\chi(CH-1) + n\chi(1s) \quad (115$$

puisque la molécule comprend $(n-1)$ liaisons C-C, $(2n+2)$ liaisons C-H et $n$ paires d'électrons internes $1s$ du carbone ; dans ce calcul, il convient évidemment de prendre les résultats obtenus avec l'hybridation tétragonale des atomes de carbone.

On obtient ainsi :

pour le méthane : $\chi(CH_4) = 4\chi(CH-1) + \chi(1s)$,
pour l'éthane : $\chi(C_2H_6) = \chi(CC-1) + 6\chi(CH-1) + 2\chi(1s)$.

La susceptibilité théorique de l'incrément $CH_2$ sera connue par la différence entre les susceptibilités de deux homologues successifs par exemple :

$$\chi(CH_2) = \chi(C_2H_6) - \chi(CH_4).$$

Cette grandeur fournit sans doute l'un des meilleurs points de comparaison avec les mesures expérimentales coordonnées par les systématiques magnétochimiques.

TABLEAU X

*Valeurs des susceptibilités de* $CH_2$, C *et* H.

| Fonction $\psi_0$ | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $CH_2$ | C | H |
|---|---|---|---|---|---|
| Coefficients de Slater ($\rho = 1.13$) | 17,56 | 30.12 | 12.56 | 7.56 | 2,50 |
| » » ($\rho = 1,09$) | 17,11 | 29.47 | 12.36 | 7.61 | 2,375 |
| Coefficients de Coulson ($k = 1$) | 16.35 | 27,70 | 11.35 | 6.35 | 2,5 |
| » » ($k = 0,943$) | 16,23 | 27,52 | 11,29 | 6 35 | 2.47 |
| Fonction de Coulson complète | 15,23 | 26,02 | 10,79 | 6.35 | 2 22 |
| Expérience [4] | 12,2 (?) | 27.3 | 15,1 (?) | | |
| Ancienne systématique [32] | 17,72 | 29,58 | 11,86 | 6 | 2,93 |
| Nouvelle systématique [31] | 15 4 | 26,8 | 11,4 | 7.4 | 2 |

Les résultats pour l'éthane et le radical $CH_2$ se trouvent dans la 2e 3e colonne du tableau X qui contient également les valeurs des susceptibilités de l'atome de carbone et de l'atome d'hydrogène que l'on peut en déduire en posant :

$$\chi(CH_4) = \chi(C) + 4\chi(H)$$
$$\chi(C_2H_6) = 2\chi(C) + 6\chi(H).$$

Ces dernières susceptibilités dérivent de la méthode d'additivité, par atomes, celle-ci n'ayant pas les fondements théoriques de l'additivité par liaisons.

Tous ces résultats sont assez bien groupés et très comparables aux valeurs expérimentales. Les nombres connus à partir de la fonction complète de Coulson n'ont été portés sur le tableau qu'à titre indicatif ; ils paraissent trop faibles, ce qui provient nettement d'un terme correctif trop élevé.

En tenant compte de la précision des mesures que les expérimentateurs estiment en général à 1 p. 100 environ, on peut conclure à un accord très satisfaisant avec l'expérience. Les meilleurs résultats sont fournis par les coefficients de Coulson.

On trouvera encore, dans le tableau XI, quelques résultats relatifs à des carbures saturés aliphatiques.

***Susceptibilité des carbures éthyléniques.*** — Pour calculer la susceptibilité d'un carbure éthylénique $C_nH_{2n}$ (nous le supposons à une seule double liaison), nous devons distinguer plusieurs cas différents, suivant que les atomes de carbone doublement liés portent ou non des ramifications, cette particularité modifiant les nombres respectifs de liaisons C-C à hybridation tétraédrique-tétraédrique et à hybridation tétraédrique-trigonale. Nous avons ainsi :

CAS I. — Trois atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone éthylénique, type $R - CH = CH_2$ :

$$\left.\begin{aligned}\chi(C_nH_{2n}) = n\chi(1s) + (n-3)\chi(CC-1) + \chi(CC-2) + \chi(CC\pi-1)\\ + \chi(CC-4) + (2n-3)\chi(CH-1) + 3\chi(CH-2)\end{aligned}\right\} \quad (116)$$

CAS II. — Deux atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone éthylénique types $R_1 - CH = CH - R_2$ et $R_1 - C = CH_2$ :
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad R_2\diagup$

$$\left.\begin{aligned}\chi(C_nH_{2n}) = n\chi(1s) + (n-4)\chi(CC-1) + \chi(CC-2) + \chi(CC\pi-1)\\ + 2\chi(CC-4) + (2n-2)\chi(CH-1) + 2\chi(CH-2)\end{aligned}\right\} \quad (116')$$

CAS III. — Un atome d'hydrogène lié aux atomes de carbone éthylénique, type $R_1 - C = C - R_3$ :
$\qquad R_2\diagup \quad \diagdown H$

$$\left.\begin{aligned}\chi(C_nH_{2n}) = n\chi(1s) + (n-5)\chi(CC-1) + \chi(CC-2) + \chi(CC\pi-1)\\ + 3\chi(CH-4) + (2n-1)\chi(CH-1) + \chi(CH-2)\end{aligned}\right\} \quad (116'')$$

CAS IV. — Substitution totale :

$$\begin{matrix} R_1 - C = C - R_3 \\ R_2\diagup \qquad \diagdown R_4 \end{matrix}$$

$$\left.\begin{aligned}\chi(C_nH_{2n}) = n\chi(1s) + (n-6)\chi(CC-1) + \chi(CC-2) + \chi(CC\pi-1)\\ + 4\chi(CC-4) + 2n\chi(CH-1)\end{aligned}\right\} \quad (116''')$$

Pour le cas particulier de l'éthylène, on a :

$$\chi(C_2H_4) = 2\chi(1s) + \chi(CC - 2) + \chi(CC\pi - 1) + 4\chi(CH - 2).$$

Le tableau général XI comporte divers résultats obtenus pour des carbures éthyléniques en utilisant pratiquement les deux groupes A (Slater-Orbitales moléculaires) et B (Coulson-Craig) de valeurs des susceptibilités de liaisons qui figurent soulignées dans le tableau IX (On a pris toutefois pour les deux groupes les mêmes valeurs pour les liaisons CC-4 et CC-5). Au groupe A correspondent toutes les plus grandes valeurs et au groupe B toutes les plus petites. Après chacune de ces colonnes de résultats théoriques, le tableau comporte les différences $\varepsilon$ en p. 100 par rapport aux valeurs expérimentales également indiquées (E), ainsi que les valeurs déduites de l'ancienne systématique de Pascal (A. S.) ou de la nouvelle (N. S.). La plupart des carbures mentionnés figurent dans l'article de Pacault, Lumbroso et Hoarau [31].

A part l'éthylène pour lequel la valeur expérimentale de Bitter [4] paraît presque certainement trop faible, les résultats théoriques sont en bon accord avec l'expérience, le groupe A donne une erreur généralement comprise entre 3 et 12,5 p. 100 et pour le groupe B les résultats deviennent très satisfaisants, avec un écart fréquemment inférieur à 1 p. 100 et ne dépassant pas 3 o/o sur aucun des composés étudiés.

Si nous voulons écrire, à titre de comparaison avec la méthode de Pascal :

$$(C_nH_{2n}) = n\chi(CH_2) + \chi(=) = n\chi(C) + 2n\chi(H) + \chi(=)$$

en introduisant un incrément de double liaison $\chi(=)$, nous trouvons pour celui-ci avec le groupe B et $\chi(CH_2) = 11,29$ (voir tableau X) une valeur variant de $+0,88$ à $+1,26 \cdot 10^{-6}$ (éthylène et autres gaz exceptés). Ces nombres sont environ 5 fois plus faibles que la valeur empirique indiquée par Pacault, Lumbroso et Hoarau [31], mais il ne faut pas attacher trop d'importance à cette différence car la systématique théorique proposée et la systématique expérimentale procèdent de manières assez différentes. En effet, nous distinguons les différents types de liaisons C-H et C-C qui sont confondus dans la systématique empirique, cette dernière introduisant par ailleurs un incrément propre au radical $CH_3$. Ce qui apparaît dans la systématique de Pascal, comme une assez forte dépréciation diamagnétique due aux électrons $\pi$ de la double liaison éthylénique se manifeste, dans notre systématique théorique, par une diminution de la susceptibilité des diverses liaisons C-H ou C-C dont les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation trigonale.

***Susceptibilité des carbures acétyléniques.*** — Pour calculer la susceptibilité d'un carbure acétylénique (ne comportant qu'une seule triple liaison) $C_nH_{2n-2}$, nous devons encore distinguer 2 cas :

*Susceptibilités de quelques carbures aliphatiques* (Valeurs molaires — $\chi \times 10^6$).

| Carbure | Groupe A | ε p. 100 | Groupe B | ε p. 100 | E. | A. S. | ε p. 100 | N. S. | ε p. 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *n*-hexane | 78 91 | 6,63 | 72,68 | 1.78 | 74 | 77,02 | 4.08 | 74,1 | 0 1 |
| 2-méthylpentane | 78 91 | 4,85 | 72,68 | 3,42 | 75 26 [6] | 77,02 | 2.34 | 74,95 | 0,41 |
| 2-2-diméthylbutane | 78 91 | 3.50 | 72,68 | 4 66 | 76,24 [*id.*] | 77,02 | 1 02 | 75,8 | 0 58 |
| *n*-heptane | 91,27 | 6,75 | 83,97 | 1.79 | 85 5 | 88.88 | 3,95 | 85 5 | 0,0 |
| 2-méthylhexane | 91,27 | 5.83 | 83.97 | 2 63 | 86.24 [6] | 88,88 | 3,06 | 86,35 | 0.13 |
| 2-2-3-triméthylbutane | 91 27 | 3.29 | 83,97 | 4.96 | 88 36 [*id.*] | 88.88 | 0,58 | 88 05 | 0.35 |
| *n*-octane | 103,63 | 6.83 | 95.26 | 1.79 | 97 | 100,74 | 3.86 | 96,9 | 0,1 |
| *n*-nonane | 115,99 | 7,39 | 106 65 | 1,34 | 108 | 112,60 | 4.25 | 108.3 | 0.3 |
| Cyclohexane | 74,16 | 12,21 | 67,74 | 2 49 | 66,09 [*id.*] | 68,16 | 3.13 | 68,4 | 3,49 |
| Méthylcyclohexane | 86,52 | 9.64 | 79,03 | 0,57 | 78,91 [*id.*] | 80,02 | 1,41 | 79,8 | 1.13 |
| Décaline | 118,85 | 11.39 | 107.96 | 1.18 | 106 70 [*id.*] | 106.74 | 0,04 | 110 | 3,09 |
| Ethylène | 23.59 | | 20,94 | | 12,0 (?) [4] | 18.27 | | 17.3 | |
| Propylène | 35,31 | 12,10 | 32,42 | 2,92 | 31.5 [27] | 30,13 | 4 34 | 29 55 | 6,19 |
| Transbutène | 47 03 | 10 40 | 43.90 | 3.05 | 43 3 [*id.*] | 41,99 | 3,02 | 41 8 | 3,46 |
| Cisbutène | 47.03 | 8,61 | 43 90 | 1.38 | 42,6 [*id.*] | 41.99 | 1.43 | 41 8 | 1.88 |
| Isobutène | 47.03 | 5.92 | 43,90 | 1,12 | 44 4 [27] | 41,99 | 5 43 | 41.8 | 5.85 |
| Triméthyléthylène | 58,75 | 8,51 | 55,38 | 2.29 | 54 14 [33] | 53,85 | 0.54 | 54,05 | 0.2 |
| | | 4,16 | | 1,81 | 56,4 [3] | | 4,52 | | 4,16 |
| Tétraméthyléthylène | 70,47 | 6,93 | 66,86 | 1,45 | 65,90 [27] | 65.71 | 0,29 | 66,3 | 0.61 |
| Méthyl-2-heptène-4 | 96,47 | 9,63 | 89,06 | 1,20 | 88 | 89 43 | 1.63 | 88,2 | 0 3 |
| Méthyl-2-octène-2 | 108.19 | 8,19 | 100,54 | 0 54 | 100 | 101,29 | 1.29 | 99,6 | 0,4 |
| Méthyl-5-nonène-5 | 120,55 | 8,02 | 111,83 | 0,21 | 111.6 | 113.15 | 1 39 | 111 0 | 0,5 |
| Diméthyl-2-4-hexène-4 | 95 83 | 8,28 | 89,25 | 0.85 | 88,6 | 89,43 | 1,05 | 89,1 | 0.5 |
| Diméthyl-2-5-heptène-4 | 108,19 | 7,54 | 100.54 | 0,06 | 100,6 | 101,29 | 0,69 | 100,5 | 0.1 |
| Diméthyl-2-4-octène-4 | 120.55 | 7.73 | 111,83 | 0,06 | 111,9 | 113,15 | 1,11 | 111,9 | 0.0 |
| Triméthyl-2-4-6-heptène-3 | 120,55 | 7.06 | 111 83 | 0,68 | 112.6 | 113,15 | 0,49 | 113,0 | 0,4 |
| Triméthyl-2-4-7-octène-3 | 132,91 | 8.06 | 123,12 | 0,10 | 123 | 125,01 | 1,63 | 124 4 | 1,2 |
| Acétylène | 21.50 | | 18,32 | | 12,5 (?) [4] | 17,86 | | 18,8 | |
| Heptine-1 | 83,03 | 6,99 | 75.27 | 3,00 | 77,6 [34] | 77,16 | 0.57 | 76,65 | 1,22 |
| | | 7,83 | | 2,24 | 77,0 [24] | | 0'21 | | 0,45 |
| Heptine-2 | 82,76 | 8,46 | 75,77 | 0,69 | 76,3 [34] | 77,16 | 1,12 | 77,5 | 1,57 |

Cas I. — Acétyléniques vrais $H-C\equiv C-R$ :

$$\left.\begin{array}{l}\chi(C_nH_{2n}-2)=n\chi(1s)+(n-3)\chi(CC-1)+\chi(CC-3)\\ \quad +2\chi(CC\pi-2)+\chi(CC-5)+(2n-3)\chi(CH-1)+\chi(CH-3)\end{array}\right\} \quad (117)$$

Cas II. — Acétyléniques disubstitués $R_1-C\equiv C-R_2$ :

$$\left.\begin{array}{l}\chi(C_nH_{2n}-2)=n\chi(1s)+(n-4)\chi(CC-1)+\chi(CC-3)\\ \qquad +2\chi(CC\pi-2)+2\chi(CC-5)+(2n-2)\chi(CH-1)\end{array}\right\} \quad (117')$$

Les résultats trouvés pour 3 carbures acétyléniques se trouvent portés au tableau XI. Ils sont encore très satisfaisants pour le groupe B.

Sur l'ensemble des heptines, à l'aide des incréments atomiques donnés dans le tableau X, soit $\chi(C)=6{,}35$ et $\chi(H)=2{,}47$ et à partir de l'équation d'additivité.

$$\chi(\text{heptine})=7\chi(C)+12\chi(H)$$

on trouve 74,09, valeur à comparer aux résultats du groupe B, c'est-à-dire 75,27 pour l'heptine-1 et 75,77 pour l'heptine-2. Ici les différences sont du même ordre de grandeur que pour les éthyléniques mais négatives. Dans la systématique de Pascal, les électrons $\pi$ de la triple liaison ne nécessitent pas l'introduction d'un incrément particulier. Ce fait reçoit une explication assez complexe où interviennent simultanément une diminution de la susceptibilité de certaines liaisons C-C ou C-H (celles dont l'atome de carbone a une hybridation digonale), la présence des plans nodaux dans les directions $Ox$ et $Oy$ pour les électrons $\pi$ et l'absence d'un tel plan pour la direction $Oz$.

## V. — **Conclusion.**

Pour conclure, nous résumerons brièvement les principales caractéristiques de la méthode mise au point dans ce travail et les résultats qu'elle a permis d'atteindre.

Cette méthode, cas particulier des méthodes variationnelles, permet le calcul de la susceptibilité magnétique des molécules sans moment magnétique permanent, dont il suffit de connaître la fonction propre de l'état fondamental. Elle fait intervenir une fonction $\vec{g}$ définie par une équation aux dérivées partielles qui n'est pas résoluble rigoureusement mais dont la forme permet de choisir pour $\vec{g}$ une fonction approchée sans trop d'arbitraire. L'invariance de jauge permet également de choisir l'origine des coordonnées de manière à simplifier les calculs au maximum, et l'on est ainsi conduit à des formules générales pour le calcul des diverses composantes du tenseur des susceptibilités

Pour les applications numériques, il suffit de prendre, dans la majorité des cas, une fonction $\vec{g}$ très simple, ne comportant qu'un seul paramètre ajustable. On obtient ainsi, dans le cas des liaisons de valence, des formules approchées très simples donnant les susceptibilités totales à partir des seuls termes de Langevin, c'est-à-dire des moments principaux d'inertie électroniques, tandis que la susceptibilité d'une molécule découle par additivité de celles de ses liaisons et des électrons des couches internes.

Les résultats théoriques pour l'hydrogène et pour les carbures aliphatiques saturés et insaturés sont en très bon accord avec l'expérience puisque l'écart est souvent inférieur à 1 p. 100 et ne dépasse jamais 5 p. 100 avec des fonctions d'onde convenables. Il convient d'ailleurs de remarquer que les plus grands écarts sont constatés seulement pour les carbures saturés ramifiés pour lesquels des effets de répulsion stérique peuvent vraisemblablement modifier certains angles valentiels, ce qui entraîne un changement de la fonction d'onde non perturbée dont il n'a pas été tenu compte. Ces calculs ont montré qu'il était très important de choisir l'origine des coordonnées au centre de gravité électronique des liaisons considérées et de tenir compte de l'existence des plans nodaux pour les électrons $\pi$ éventuels. De cette manière, on arrive à des nombres nettement moins élevés que ceux des autres auteurs. Des calculs effectués avec des fonctions d'onde différentes montrent que la nature de la fonction choisie intervient d'une manière assez nette, conformément à ce qui est encore constaté pour d'autres grandeurs, la polarisabilité électrique par exemple [8].

Les équations proposées et leurs premières applications montrent la possibilité et l'intérêt d'une systématique magnétochimique théorique à laquelle nous espérons pouvoir ultérieurement apporter d'autres développements.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Allard. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, **16**, D. 469.
[2] T. D. H. Baber et H. R. Hasse. — *Proc. Cambridge philos. Soc.*, 1937, **33**, 253.
[3] Bathnagar et Mitra. — *J. Indian chem. Soc.*, 1936, **13**, 329.
[4] F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 388.
[5] J. V. Bonet et A. V. Bushkovitch. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 2199.
[6] S. Broersma. — *J. chem. Phys.*, 1949, **17**, 873.
[7] R. A. Buckingham, H. S. W. Massey et S. T. Tibbs. — *Proc. roy. Soc.*, 1941, A **178**, 119.
[8] Voir par exemple R. A. Buckingham. — *Proc. roy. Soc.*, 1937, A **160**, 94 ou J. A. Abbott et H. C. Bolton. — *Ibid.*, 1953, A **216**, 477.
[9] C. A. Coulson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 388.

[10] C. A. Coulson. — *Ibid.*, 1937, **33**, 1479.
[11] C. A. Coulson. — *Proc. Cambridge phil. Soc.*, 1938, **34**, 204.
[12] C. A. Coulson. — *Proc. phys Soc.*, 1942, A **54**, 51.
[13] C. A. Coulson. — *Proc. Cambridge phil. Soc.*, 1942, **38**, 210.
[14] C. A. Coulson. — *Colloques intern. du C. N. R. S.* (La liaison chimi que), 1948. **18**. 12.
[15] D. P. Craig. — *Proc. roy. Soc.*, 1949-1950, A **200**, 272.
[16] Par exemple H. Eyring, J. Walter et G. Kimball. — *Quantum Chemis try*, 1944, 349.
[17] J. Guy et M. Harrand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 616.
[18] J. Guy et M. Harrand. — *Ibid.*, 1952, **234**, 716.
[19] J. Guy, M. Harrand et J. Tillieu. — *Ann. Phys. Fr.*, 1954 [12], **9**, 37
[20] J. Guy et J. Tillieu. — *J. Phys. Radium*, 1955, **16**, 801.
[21] J. Guy et J. Tillieu. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 382.
[22] L. G. Hector. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, 418.
[23] J. O. Hirschfelder. — *J. chem. Phys.*, 1935, **3**, 555.
[24] J. Hoarau. — Communication personnelle, 1956.
[25] E. Ishiguro et S. Koide. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 350.
[26] Voir par exemple E. C. Kemble. — *The fundamental principles o quantum mechanics*, 1937, 29.
[27] J. R. Lacher, J. W. Pollack, W. E. Johnson et J. D. Pack. — *J. ame chem. Soc.*, 1951, **73**. 2838.
[28] P. Langevin. — *Ann. Chim. Phys. Fr.*, 1905 [8], **5**, 70. Voir van Vlec *loc. cit.*, 90.
[29] J. P. Mathieu. — *Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire nat rel*, 1946, 29.
[30] A. Pacault. *Rev. Scientifique*, 1944, **82**, 465 ; 1946, **84**, 169 ; 194 **86**, 38.
[31] A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau. — *Cah. Phys*,, 1953, **43**, 54.
[32] P. Pascal *in* V. Grignard. — *Traité de chimie organique*, **2**, 553.
[33] P. Pascal *in* V. Grignard. — *Ann. Chim. Phys. Fr.*, 1910 [8], **19**, 5.
[34] P. Pascal *in* V. Grignard. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1912, 636.
[35] L. Pauling et E. B. Wilson. — *Introduction to quantum mechani* 1935, 349.
[36] J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.
[37] J. C. Slater et J. G. Kirkwood. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 682.
[38] T. Sone. — *Philos. Mag.*, 1920, **39**, 305.
[39] G. Steensholt. — *Philos. Mag.*, 1947 [17], **38**, 748.
[40] J. Tillieu et J. Guy. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 2222.
[41] J. Tillieu et J. Guy. — *Ibid.*, 1954, **239**, 1203.
[42] J. Tillieu et J. Guy. — *Ibid.*, 1954, **239**, 1283.
[43] J. Tillieu et J. Guy. — *Ibid.*, 1955, **240**, 1402.
[44] J. Tillieu et J. Guy. — *Ibid.*, 1956, **242**, 1279.
[45] J. Tillieu et J. Guy. — *Ibid.*, 1956, **242**, 1436.

---

[46] Voir par exemple G. Valiron. — *Equations fonctionnelles*, 1945, 372, 394 et 400 ou R. Courant et D. Hilbert. — *Methods of mathematical physics*, 1953, **1**, 191.
[47] J. H. van Vleck. — *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, 1932, 20 et 122.
[48] J. H. van Vleck. — *Ibid.*, 123 ou L. I. Schiff. — *Quantum mechanics*, 1944, 149.
[49] J. H. van Vleck et A. Franck. — *Proc. nation. Acad. Sci.*, 1929, **15**, 539; van Vleck, *loc. cit.*, 278.
[50] S. C. Wang. — *Proc. nation. Acad. Sci.*, 1927, **13**, 798.
[51] S. C. Wang. — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 579.
[52] S. Weinraum. — *J. chem. Phys.*. 1933, **1**, 593.
[53] G. W. Wheland. — *The theory of resonance*, éd. 1949, 97.
[54] G. C. Wick. — *Zeits. f. Physik*, 1933, **85**, 25; *Nuovo Cimento*, 1933, **10**, 118.
[55] A. P. Wills et L. G. Hector. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 209.
[56] E. E. Witmer. — *Phys. Rev.* *a*) 1935, **48**, 380; *b*) 1936, **50**, 1094; *c*) 1937, **51**, 383; *d*) 1940, **58**, 202; *e*) 1942, **61**, 387.

Depuis la rédaction de ce travail, nous avons retrouvé un article de R. Gans et B. Mrowka, paru dans les *Königsberger Gelehrte Gesellschaft Nachrichten* (1935, **12**, 1) et mentionné dans les tables de Landolt-Börnstein (1, 3e. partie, p. 538) à propos des relations existant éventuellement entre polarisabilités électroniques et susceptibilités magnétiques. Cet article, qui paraît avoir échappé à la plupart des auteurs étudiant le diamagnétisme, conduit par une méthode variationnelle à des formules approchées identiques aux nôtres. Cependant, Gans et Mrowka ne les ont utilisées que pour la molécule d'hydrogène et n'ont pas précisé les conditions d'application aux molécules plus complexes (en particulier, position de l'origine dans le cas de séparation des orbitales et rôle des surfaces nodales).

---

# LE GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS LA MOLÉCULE D'ACIDE CYANHYDRIQUI ET LA DÉTERMINATION DU MOMENT QUADRUPOLAIRE DE $N^{14}$

Par A. BASSOMPIERRE (1)

## CHAPITRE PREMIER

## Introduction à la théorie des couplages quadrupolaires nucléaires.

### PREMIÈRE PARTIE

### Définition des paramètres déterminant les énergies de couplage quadrupolaire.

***Manifestations des couplages quadrupolaires nucléaires.*** — Des anc malies observées dans la structure hyperfine du spectre optique de cer tains atomes ont conduit Schüler et Schmidt (27) en 1935, à admettr que les noyaux de ces atomes possèdent des moments quadrupolair électriques. Les énergies de couplage des électrons atomiques avec ce quadrupôles sont seulement de l'ordre de $10^{-3}$ cm$^{-1}$, donc à la limi du pouvoir séparateur des spectrographes.

Les progrès récents des techniques hertziennes, augmentant consid rablement le pouvoir séparateur, ont permis de mettre en évidence ce énergies, généralement sous forme de structure fine, dans de non breuses expériences (spectres hertziens de rotation, jets moléculaire résonance nucléaire magnétique, résonance paramagnétique électr nique). Il a même été possible d'observer directement des transition entre ces niveaux d'énergie dans les expériences de résonance quadru polaire.

Casimir (7) a donné la théorie des couplages quadrupolaires dans

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Par pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue 17 juin 1955 devant la commission d'examen.

ns de l'atome. Il a été ensuite possible d'étendre cette théorie aux xpériences que nous venons de mentionner. Elles font intervenir seulement quelques paramètres que nous allons définir maintenant.

***Opérateur représentant le couplage quadrupolaire.*** — Soit I le spin u noyau que nous étudions et $k$ son quantum magnétique. Désignons ar $\alpha$ et $\beta$ respectivement les protons de ce noyau et les charges électriques (noyaux et électrons) interagissant avec eux. Soient $r_\alpha$, $\theta_\alpha$, $\varphi_\alpha$ et $r_\beta$, $\theta_\beta$, $\varphi_\beta$, leurs coordonnées sphériques. L'origine des coordonnées est rise au centre de gravité du noyau, et nous supposons les axes fixes. ous négligerons tout effet dû à la pénétration des électrons dans le oyau, de sorte que $r_\alpha < r_\beta$.

L'opérateur, qui représente l'interaction coulombienne du noyau vec le système des charges extérieures est :

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha\beta} \frac{\varepsilon e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

ù $e$ est la charge de l'électron et $r_{\alpha\beta}$ la distance de $\alpha$, $\beta$ et $\varepsilon = \pm 1$.

Si nous développons $\frac{1}{r_{\alpha\beta}}$ en harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ autour u noyau considéré, les termes du second ordre donnent l'opérateur $\mathcal{H}_Q$ qui correspond au couplage quadrupolaire :

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{m=-2}^{+2} \sum_{\alpha\beta} \varepsilon e^2 \frac{4\pi}{5} \frac{r_\alpha^2}{r_\beta^3} Y_2^m(\alpha) Y_2^{m*}(\beta). \qquad (1)$$

'énergie due au couplage quadrupolaire étant très petite devant celle ue au champ central du noyau, il est possible de l'évaluer à l'aide 'un calcul de perturbation : l'énergie de couplage quadrupolaire est onnée par les valeurs propres de la matrice représentant $\mathcal{H}_Q$.

Nous allons considérer deux cas : celui des gaz d'une part, celui des olides d'autre part. Leurs théories ne diffèrent que par la manière ont on forme les éléments de matrice représentant :

$$\sum_\beta Y_2^m(\beta) r_\beta^{-3}.$$

***Niveaux d'énergie de couplage quadrupolaire nucléaire.***

1^er^ CAS : GAZ. — 1. *Matrice représentant le couplage quadrupolaire.* — Supposons que le système des charges interagissant avec le oyau soit animé d'un mouvement de rotation autour du noyau consi-

déré, de moment angulaire J. Soit $| \tau, J, M >$ son état de moment angulaire J ; M est la valeur de $J_z$ et $\tau$ un système de nombres quantiques complétant J et M.

L'énergie due au couplage quadrupolaire dépend de l'orientation mutuelle de $\vec{I}$ et $\vec{J}$. Ces deux moments angulaires se couplent pour donner un moment $\vec{F}$. L'opérateur $\mathcal{H}_Q$ commutant avec $\vec{F}$, il est possible de désigner ses états propres à l'aide de F. D'après (1), la matrice qui représente l'opérateur $\mathcal{H}_Q$ a pour expression, en se bornant aux termes diagonaux par rapport à J et $\tau$ :

$$< Ik\tau JM \mid \mathcal{H}_Q \mid Ik'\tau JM' > = \sum_{m=-2}^{+2} < Ik \mid \sum_\alpha r_\alpha^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_2^m(\alpha) \mid Ik' >$$
$$< \tau JM \mid \sum_\beta \varepsilon e^2 r_\beta^{-3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_2^{m\star}(\beta) \mid \tau JM' >$$

2. *Définition du moment quadrupolaire numérique du noyau.* — La fonction $Y_2^m$ appartient à la représentation $\mathcal{D}_2$ du groupe des rotations et $< k \mid \sum_\alpha r_\alpha^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_2^m(\alpha) \mid k' >$ ne sera différent de zéro que si $\mathcal{D}_2$ est contenu dans la réduction de $\mathcal{D}_I \times \mathcal{D}_I = \mathcal{D}_0 + \mathcal{D}_1 + \ldots + \mathcal{D}_{2I}$. Il faut pour cela que le spin I soit supérieur à 1/2, donc que le noyau soit susceptible d'avoir au moins trois états de polarisation. Si $I > \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_2$ n'est contenu qu'une seule fois dans la décomposition de $\mathcal{D}_I \times \mathcal{D}_I$ et il ne peut exister qu'un seul covariant appartenant à la représentation $\mathcal{D}_2$ dans l'espace représentatif de $\mathcal{D}_I \times \mathcal{D}_I$. Ceci signifie que l'on peut poser :

$$< Ik \mid \sum_\alpha r_\alpha^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_2^m(\alpha) \mid Ik' > = C < Ik \mid T(I_x, I_y, I_z) \mid Ik' >$$

où C est une constante indépendante de $k$, $k'$, $m$. $T(I_x, I_y, I_z)$ est un polynôme harmonique symétrique construit avec $I_x$, $I_y$, $I_z$ de la même manière que $r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_2^m$ est construit avec $x$, $y$, $z$.

Le facteur de proportionnalité C étant indépendant de $k\, k'$, et $m$, on peut calculer sa valeur en prenant $k = k' = 1$, $m = 0$ :

$$r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_2^0 = \frac{3z^2 - r^2}{2}$$

d'où :

$$< II \mid \sum_\alpha (3z_\alpha^2 - r_\alpha^2) \mid II > = C < II \mid 3I_z^2 - 1 \mid II > = I(2I - 1)C$$

En posant :

$$Q = < II \mid \sum_{\alpha} (3z_{\alpha}^2 - r_{\alpha}^2) \mid II >$$

l vient :

$$C = \frac{Q}{I(2I - 1)}.$$

Le nombre Q ainsi introduit est, par définition, le moment quadrupolaire numérique du noyau.

Il a la dimension d'une surface. Il est de l'ordre de grandeur le $10^{-24}$ cm², que l'on prend généralement comme unité.

3. *Introduction du gradient de champ électrique.* — De la même manière que nous avions exprimé les éléments de matrice relatifs au noyau à l'aide du spin du noyau, les termes :

$$< \tau JM \mid \sum_{\beta} r_{\beta}^{-3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^m(\beta) \mid \tau JM' >$$

peuvent être exprimés à l'aide de J :

$$< \tau JM \mid \sum_{\beta} r_{\beta}^{-3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{m^\star}(\beta) \mid \tau JM' > = C' < \tau JM \mid T^*(J_x, J_y, J_z) \mid \tau JM' >.$$

Le facteur de proportionnalité C' étant aussi indépendant de M, M', $m$ on peut obtenir sa valeur en prenant $M = M' = J$, $m = 0$ et on obtient comme précédemment :

$$C' = \frac{q}{J(2J - 1)}$$

où :

$$q = < \tau JJ \mid \sum_{\beta} \varepsilon e r_{\beta}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{\beta} - 1) \mid \tau JJ >.$$

En remarquant que $\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{1}{r}$, on voit que $q$ est la valeur moyenne de $\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$ où $v$ est le potentiel créé par les charges extérieures, lorsque ces dernières sont dans un état $M = J$. Soit $a$, $b$, $c$ les axes principaux du tenseur $\frac{\partial^2 v}{\partial x_i \partial x_j}$ où les $x_i$ désignent les coordonnées dans des axes liés au système des charges extérieures. Si $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ sont les composantes de l'axe O$z$ sur ces axes mobiles, on a :

$$\left\langle \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right\rangle = < \alpha^2 > \frac{\partial^2 v}{\partial a^2} + < \beta^2 > \frac{\partial^2 v}{\partial b^2} + < \gamma^2 > \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}.$$

les moyennes $< >$ étant prises pour $M = J$.

D'après la relation de Laplace $\frac{\partial^2 v}{\partial a^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial b^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial c^2} = 0$, il suffit donc de

connaître deux de ces composantes du gradient de champ électriq
pour obtenir $\left\langle \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right\rangle$, soit $q_a = \frac{\partial^2 v}{\partial a^2}$ et $q_b = \frac{\partial^2 v}{\partial b^2}$.

4. *Niveaux d'énergie.* — D'après ce qui précède, tous les élémen
de matrice représentant le couplage quadrupolaire dépendent seul
ment des deux paramètres Q et $q$. Ces deux paramètres suffisent do
pour déterminer les valeurs propres de cette matrice, c'est-à-dire l
niveaux d'énergie de couplage quadrupolaire.

Nous avons remarqué que ces niveaux peuvent être désignés à l'ai
du nombre quantique F ($\vec{F}$ étant défini par la relation $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$). E
fait, il est préférable d'introduire le nombre quantique K (à ne p
confondre avec le nombre quantique $k$ précédent, qui est le quantu
magnétique du noyau), défini par :

$$K = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1). \quad (\ldots$$

On peut mettre alors les niveaux d'énergie de couplage quadrup
laire (12) sous la forme :

$$E_K = \frac{eqQ}{I(2I-1)J(2J-1)} \left[ \frac{3}{4} K(K+1) - I(I+1)J(J+1) \right]. \quad (\ldots$$

2^e^ Cas : solides. — La théorie du couplage quadrupolaire pour 
solide est tout à fait semblable à celle que nous venons de considére
La seule différence est que nous ne pouvons plus représenter les é
ments de matrice de $\sum_\beta r_\beta^{-3} \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_2^{m\star}(\beta)$ à l'aide de J puisque le systè
des charges extérieures n'est plus animé d'un mouvement de rotati
commune.

Alors que dans le cas d'une molécule en mouvement, la rotation d
charges autour de J créait une symétrie cylindrique apparente perm
tant de caractériser la répartition de ces charges par un seul paramè
$\left\langle \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right\rangle$, nous devons, dans le cas d'un solide immobile, faire interve
nécessairement deux paramètres $\frac{\partial^2 v}{\partial a^2}$ et $\frac{\partial^2 v}{\partial b^2}$ (le troisième $\frac{\partial^2 v}{\partial c^2}$ étant don
par la relation de Laplace). Néanmoins dans le cas fréquent, où
y a une symétrie naturelle, donnant $\frac{\partial^2 v}{\partial b^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial c^2} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 v}{\partial a^2}$, il suffit
connaître $\frac{\partial^2 v}{\partial a^2}$ pour déterminer les niveaux d'énergie de couplage quadr
polaire. Ceux-ci prennent alors la forme (10) :

$$E_k = \frac{eq_a Q}{4I(2I-1)} \left[ 3k^2 - I(I+1) \right]$$

en posant comme précédemment $q_a = \frac{\partial^2 v}{\partial a^2}$.

# DEUXIÈME PARTIE

## Détermination des moments quadrupolaires nucléaires.

***Obtention des moments quadrupolaires à partir des constantes de ouplage quadrupolaire.*** — D'après l'étude précédente, il apparaît que es moments quadrupolaires nucléaires, à la différence des moments lipolaires magnétiques, ne peuvent pas être mesurés directement. L'expérience ne fournit que les constantes de couplage quadrupolaire $eq_aQ$ et $eq^bQ$. Pour obtenir Q, il est nécessaire d'évaluer théoriquement le gradient du champ électrique $q$ auquel est soumis le ioyau, donc de déterminer la répartition des charges qui créent ce gradient.

Il semble impossible d'appliquer un champ électrique connu, suffiamment inhomogène, pour que l'on puisse observer son couplage avec e quadrupôle, puisqu'il faudrait que $\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$ soit au moins de l'ordre le $10^{15}$ ues. D'ailleurs même si cela était réalisable un tel champ perurberait fortement l'état des électrons qui entourent le noyau et ompliquerait plutôt le problème.

***Utilisation de la structure fine du spectre optique des atomes.*** — Beaucoup de moments quadrupolaires ont été déterminés par l'analyse lu spectre optique des atomes. L'interaction du moment magnétique u noyau et du champ magnétique créé par la rotation et le spin d'un lectron atomique d'état J perturbe l'état de cet électron et donne une tructure hyperfine, dont les niveaux peuvent être spécifiés par le ombre quantique F que nous avons introduit précédemment, ces iveaux sont répartis suivant la loi :

$$E_F = D + aK$$

ù K est défini par la relation (3).

Lorsque le noyau possède un quadrupôle, la répartition des niveaux st modifiée, elle devient, d'après (4) :

$$E_F = E + aK + b\left[\frac{3}{4}K(K+1) - I(I+1)J(J+1)\right].$$

es constantes $a$ et $b$ sont obtenues en égalant $E_F$ aux niveaux observés t $b$ permet alors d'obtenir la constante de couplage quadrupolaire, 'après (4).

D'autre part, l'état $|J>$, dont nous venons de considérer la struc-

ture hyperfine, appartient lui-même à une structure fine due au cou
plage du spin S de l'électron avec son moment orbital L. L'examen de
cette structure fine permet de déterminer $< r^{-3} >$, puisque $r^{-3}$ inter
vient dans l'énergie de couplage spin-orbite qui est donnée par :

$$- \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Z}{r^3} \vec{L} . \vec{S}.$$

L'intérêt de cette méthode est de nécessiter seulement la détermina
tion des parties angulaires des fonctions d'onde pour déterminer le
gradient, $< r^{-3} >$ étant obtenu à l'aide de la structure fine.

***Cas de l'azote*** $N^{14}$. — Il n'a pas été possible d'appliquer cett
méthode pour certains atomes dont la structure hyperfine est trop fin
pour être observable.

C'est le cas en particulier de $N^{14}$, que nous nous proposons d'étudier
Cette absence, apparente, de structure hyperfine, est due au fait que l
moment magnétique de $N^{14}$ est seulement de 0,403 magnéton nucléaire

L'existence du moment quadrupolaire de $N^{14}$ a été observée pa
contre dans d'assez nombreux spectres hertziens de rotation-vibratio
et en résonance quadrupolaire. L'étude de ces résultats a condui
Townes (29) à proposer une valeur de ce moment quadrupolaire égal
à $0{,}02 . 10^{-24}$ cm$^2$.

En raison de la grande difficulté qu'il y a à calculer les gradients d
champ électrique, il nous a paru utile de chercher à déterminer c
moment quadrupolaire de façon plus précise.

Les résultats que fournit la résonance quadrupolaire sont plus diffi
ciles à interpréter que ceux qu'apporte la spectroscopie hertzienne
puisque la résonance quadrupolaire n'a été observée que sur des soli
des. Même dans le cas fréquent où le cristal étudié est moléculaire, c
n'est qu'en première approximation qu'il est possible de se borner
considérer la structure électronique d'une simple molécule dans l
cristal. L'expérience montre en effet que le couplage quadrupolair
d'un noyau dans une molécule varie parfois considérablement suivar
que la molécule est isolée ou incorporée à un cristal. Par exempl
$eqQ$ pour l'azote dans BrCN passe de — 3,83 MHz à — 3,28 MHz (l
variation serait probablement plus petite si le noyau considéré se trou
vait à l'intérieur d'une molécule complexe). On a observé aussi que l
couplage quadrupolaire d'un noyau varie souvent avec le site de l
molécule dans le cristal. Il arrive même que la symétrie du gradient d
champ électrique soit modifiée ; c'est le cas en particulier de l'iode dor
la molécule $I_2$ possède la symétrie cylindrique, alors qu'une asymétri
de 15 p. 100 a été observée à l'état solide. Ceci montre que les force
de cohésion intermoléculaire s'accompagnent de perturbations asse
profondes des molécules, qu'il est difficile d'analyser avec précision.

***Couplage quadrupolaire de l'azote dans la molécule d'acide cyanhydrique.*** — Parmi les molécules contenant de l'azote et pour lesquelles on a pu déterminer la valeur du couplage quadrupolaire, la molécule d'acide cyanhydrique nous a paru la plus simple. En étudiant la structure fine de son spectre hertzien de rotation (triplet $J = 0 \rightarrow 1$), Simmon, Anderson et Gordy (28) ont trouvé que le couplage quadrupolaire de $N^{14}$ dans cette molécule est de — 4,58 MHz, la symétrie étant cylindrique. Nous considérerons la molécule seulement dans son état fondamental.

*Structure de la molécule d'acide cyanhydrique.* — L'étude des spectres de rotation, optiques et hertziens, a montré que la molécule d'acide cyanhydrique est linéaire.

Dadieu (9) a observé certaines raies Raman, de faible intensité qu'il a attribuées à une forme isomère HNC. Mais Herzberg (14) a montré que ces raies sont très probablement dues à l'isotope $HC^{13}N$. Nous ne considérerons donc que la forme HCN.

La comparaison des spectres de rotation de différents isotopes a permis de déterminer les distances internucléaires. Plusieurs distances d'équilibre ont été proposées. Le léger désaccord qu'il y a entre elles est dû à la difficulté créée par les vibrations résiduelles du zéro absolu. Nous avons adopté les valeurs proposées par Simmon, Anderson et Gordy (28) qui nous ont paru les plus précises soit :

$$HC = 1{,}064 \text{ Å} \qquad CN = 1{,}156 \text{ Å}.$$

La molécule étant linéaire, nous conviendrons de prendre son axe comme axe $Oz$, dirigé de H vers N.

L'hydrogène, le carbone et l'azote ont respectivement 1, 6 et 7 électrons : la molécule HCN possède donc 14 électrons.

## CHAPITRE II

## Application de la méthode des champs « self consistent » à la molécule HCN

***Choix d'une méthode pour la détermination de la fonction d'onde.*** — Pour calculer le gradient du champ électrique créé par les électrons, nous devons d'abord déterminer une fonction d'onde électronique. L'évaluation de ce gradient nécessite une connaissance assez précise de la structure électronique, que ne peuvent pas fournir les schémas empiriques de la valence. En particulier la perturbation des couches atomiques internes, qui ne modifie pas beaucoup les propriétés chimiques des molécules, a une action considérable sur les gradients de champ

électrique, en modifiant la répartition des charges près des noyaux considérés. C'est le cas de l'azote, dont les électrons atomiques (2$s$) sont très fortement perturbés à l'intérieur de la molécule.

Une des plus grandes difficultés, pour obtenir une fonction d'onde, réside dans l'existence de trois centres constitués par les noyaux H, C, N rendant impossible d'aborder directement l'équation d'ondes. La plupart des études de molécules ont été faites, jusqu'à présent, à l'aide du théorème des variations, en utilisant des fonctions d'onde qui ne satisfont pas au principe d'exclusion de Pauli. La méthode des champs « self consistent », telle que l'a développée Roothaan (24), a adapté les méthodes antérieures au cas de fonctions d'onde antisymétriques. Elle nous a paru particulièrement apte à nous fournir une fonction d'onde suffisamment précise (4).

Nous considérerons seulement l'état électronique d'énergie minimum. Suivant l'analyse de Born et Oppenheimer sur l'approximation adiabatique, nous pouvons supposer que les noyaux de la molécule sont fixes. Ceci apporte une grande simplification et permet d'utiliser les données de l'expérience sur la structure de la molécule, que nous avons indiquées au chapitre précédent.

***Formation des équations.*** — Nous considérons simultanément les 14 électrons de la molécule avec toutes leurs interactions. Nous négligeons seulement le couplage spin-orbite qui ne donne qu'une structure fine (nous reviendrons au chapitre V sur cette approximation). L'hamiltonien pour ces électrons est ainsi :

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta^{\mu} - \sum_{a\mu}\frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} + \sum_{\mu\neq\nu}\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$$

$\mu$ et $\nu$ désignent les électrons et $a$, les noyaux de charges $Z_a$ (1, 6, 7). Nous cherchons une fonction d'onde $\Phi$ antisymétrique qui rende l'énergie $E = \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi dv$ minimum de la forme :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(14)!}} \sum_{P} (-1)^p P(\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^2 \ldots (\varphi_7\alpha)^{13}(\varphi_7\beta)^{14}. \qquad (1$$

Les $\varphi_i$ sont des fonctions d'espace dépendant des coordonnées d'un seul électron, et $\alpha$, $\beta$, les deux fonctions de spin électronique. P est un opérateur permutant les électrons, désignés par les indices supérieurs, et $p$ sa parité. Supposons les fonctions $\varphi_i$ orthonormées :

$$\int \varphi_i \varphi_j dv = \delta_{ij}.$$

Les fonctions de spin étant aussi orthonormées, la fonction se trouve normalisée à l'aide du facteur $1/\sqrt{(14)!}$

Nous admettrons qu'il n'existe qu'une seule fonction du type (1) qui rende l'énergie minimum.

Une fonction telle que Φ ne contient pas suffisamment les corrélations électroniques, puisqu'elle n'introduit que les corrélations accidentelles dues au principe de Pauli. Néanmoins cette forme de fonction est assez satisfaisante puisque, par exemple, c'est avec des fonctions de ce type que l'on a pu édifier, en grande partie, la théorie des spectres atomiques.

En tenant compte des relations d'orthonormalisation, l'énergie E peut s'écrire de la façon suivante :

$$E = 2\sum_i H_i + \sum_{ij}(2J_{ij} - K_{ij})$$

en posant :

$$H = \int \varphi_i^{\mu\star}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta^\mu - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha\mu}}\right)\varphi_i^\mu dv^\mu$$

(nous désignerons par H l'opérateur figurant dans cette intégrale) :

$$J_{ij} = e^2 \int \frac{\varphi_i^{\mu\star}\varphi_j^{\nu\star}\varphi_i^\mu\varphi_j^\nu}{r_{\mu\nu}} dv^{\mu\nu}$$

$$K_{ij} = e^2 \int \frac{\varphi_i^{\mu\star}\varphi_j^{\nu\star}\varphi_j^\mu\varphi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} dv^{\mu\nu}.$$

Il est utile de faire correspondre aux énergies de Coulomb $J_{ij}$ et d'échange $K_{ij}$, les opérateurs $J_i$ et $K_i$, définis par :

$$J_i^\mu \varphi^\mu = e^2 \int \frac{\varphi_i^{\nu\star}\varphi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} dv^\nu \varphi^\mu$$

$$K_i^\mu \varphi^\mu = e^2 \int \frac{\varphi_i^{\nu\star}\varphi^\nu}{r^{\mu\nu}} dv^\nu \varphi_i^\mu$$

de telle sorte que :

$$J_{ij} = \int \varphi_i^\star J_j \varphi_i dv = \int \varphi_j^\star J_i \varphi_j dv$$

$$K_{ij} = \int \varphi_j^\star K_j \varphi_i dv = \int \varphi_i^\star K_j \varphi_i dv.$$

Ces opérateurs H, $J_i$ et $K_i$ sont hermitiens.

Suivant une méthode proposée par Roothaan, nous développons les fonctions $\varphi_i$ cherchées dans un espace $\chi$ dont la base est formée par des fonctions $\chi_p$, choisies arbitrairement :

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}.$$

Nous supposerons que les fonctions $\chi_p$ sont normées, mais non nécessairement orthogonales.

La détermination des fonctions $\varphi_i$ est ainsi ramenée à celle de vecteurs de composantes $C_{pi}$ que nous écrirons sous forme de matrices colonne $C_i$. L'ensemble de ces matrices $C_i$ forme une matrice C. Avec ces notations, il vient :

$$H_i = C_i^\star H C_i \qquad J_{ij} = C_i^\star J_j C \qquad K_{ij} = C_i^\star K_j C_i$$

où H, $J_i$, $K_i$ désignent maintenant les représentatives des opérateurs correspondant dans la base $\chi$, soit :

$$< p \mid H \mid q > = \int \chi_p^\star H \chi_q dv$$

$$< p \mid J_i \mid q > = e^2 \sum_{rs} C_{ri}^\star C_{si} \int \frac{\chi_p^{\mu\star} \chi_r^{\nu\star} \chi_s^\nu \chi_q^\mu}{r^{\mu\nu}} dv^{\mu\nu}$$

$$< p \mid K_i \mid q > = e^2 \sum_{rs} C_{ri}^\star C_{si} \int \frac{\chi_p^{\mu\star} \chi_r^{\nu\star} \chi_s^\mu \chi_q^\nu}{r^{\mu\nu}} dv^{\mu\nu}.$$

Les conditions d'orthonormalisation des fonctions $\varphi_i$ se traduisent pour les vecteurs $C_i$ par $C_i^\star S C_j = \delta_{ij}$ où S est tel que :

$$< p \mid S \mid q > = \int \chi_p^\star \chi_q dv.$$

Nous pouvons maintenant former l'équation qui définit les vecteurs $C_i$. Elle est obtenue en écrivant que $dE$ est nul pour des variations infinitésimales des vecteurs $C_i$, avec la condition $C_i^\star S C_j = \delta_{ij}$. En introduisant les multiplicateurs de Lagrange $\varepsilon_{ij}$ ; nous devons rechercher le minimum libre de $\mathcal{E} = E - 2 \sum_{ij} \varepsilon_{ij} C_i^\star S C_j$ (le facteur 2 est introduit seulement pour la commodité des notations). L'équation $d\mathcal{E} = 0$ ne fournit qu'une condition nécessaire et non suffisante pour obtenir le minimum ; nous aurons donc à écarter certaines solutions.

D'après l'expression (2) de E, il vient :

$$\begin{aligned} d\mathcal{E} = 2 \sum_i dC_i^\star H C_i &+ \sum_{ij} \{ dC_i^\star (2J_j - K_j) C_i + dC_j^\star (2J_i - K_i) C_j \} \\ &+ 2 \sum_i C_i^\star H dC_i + \sum_{ij} \{ C_j^\star (2J_j - K_j) dC_i + C_j^\star (2J_i - K_i) dC_j \} \\ &- 2 \sum_{ij} dC_i^\star S C_j \varepsilon_{ji} - 2 \sum_{ij} C_i^\star S dC_j = 0. \end{aligned}$$

Soit G l'opérateur défini par :

$$G = H + \sum_i (2J_i - K_i).$$

Les opérateurs étant hermitiens, et en désignant par $C^+$ la matrice transposée de C, $d\mathcal{E}$ peut se mettre sous la forme :

$$d\mathcal{E} = 2\Sigma dC_i^*(GC_i - \Sigma SC_j\varepsilon_{ji}) + 2\Sigma dC_i^+(\overline{G}\,\overline{C}_i - \Sigma\overline{S}\,\overline{C}_j\varepsilon_{ij}) = 0$$

d'où les deux équations :

$$\left.\begin{aligned} GC &= \sum_j SC_j\varepsilon_{ji} \\ \overline{G}\,\overline{C}_i &= \sum_j \overline{S}\overline{C}_j\varepsilon_{ij} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Si on prend les conjugués des termes de la deuxième équation et si on les retranche de la première, on obtient :

$$\sum_j SC_j(\varepsilon_{ji} - \overline{\varepsilon}_{ij}) = 0.$$

La relation $C_i^* SC_j = \delta_{ij}$ entraîne que les vecteurs $SC_j$ sont indépendants, donc que $\varepsilon_{ji} = \overline{\varepsilon}_{ij}$. La matrice $\varepsilon$ des multiplicateurs de Lagrange $\varepsilon_{ij}$ est ainsi hermitienne, et les deux équations (3) sont équivalentes. Il reste seulement :

$$GC_i = \sum_j SC_j\varepsilon_{ji}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$GC = SC\varepsilon.$$

Soient $C_i'$ vecteurs les déduits des $C_i$ par une transformation unitaire U :

$$C' = CU.$$

D'après sa définition, l'opérateur G, qui est fonction des vecteurs $C_i$, est invariant dans cette transformation, ainsi que l'opérateur S qui est indépendant des vecteurs $C_i$. Soit $G'$ l'opérateur formé avec les vecteurs $C'$ ; nous pouvons écrire :

$$G'CU = SCUU^{-1}\varepsilon U \qquad \text{ou} \qquad G'C' = SC'U^{-1}\varepsilon U.$$

En choisissant convenablement la transformation U, la matrice $U^{-1}\varepsilon U$ se trouve diagonalisée. Soient $\varepsilon$ ses valeurs propres. Elles sont réelles puisque $\varepsilon$ est hermitien. L'équation définissant les vecteurs $C_i$ devient finalement :

$$GC_i = \varepsilon_i SC_i \qquad \text{ou} \qquad S^{-1}GC_i = \varepsilon_i C_i.$$

C'est sous cette forme que nous l'utiliserons.

***Théorème de Koopmans.*** — D'après un théorème de Koopmans (15), les termes — $\varepsilon_i$ ont une signification physique intéressante : ce sont les énergies d'ionisation verticale des états $C_i$. Par énergie d'ionisation verticale, nous désignons l'énergie nécessaire pour arracher un électron avant que le reste de la molécule ne soit perturbé. La validité d'une telle approximation se justifie d'une part à l'aide du principe de Franck-Condon qui exprime que les transitions électroniques sont si rapides que les noyaux peuvent être considérés comme fixes pendant le temps de la transition et d'autre part par le fait que l'action d'un seul électron sur une molécule complexe peut être considérée comme une simple perturbation. Cette approximation revient à admettre que pendant un temps très bref après l'arrachement d'un électron, qui était dans un état $\varphi_i$, la fonction d'onde $\Phi'$ est encore de la forme :

$$\Phi' = \frac{1}{\sqrt{(13)\,!}} \sum_{\mathrm{P}} (-1)^p \mathrm{P}(\varphi_1\alpha)^1 \ldots (\varphi_{i-1}\beta)^\lambda (\varphi_{i\beta}^{\alpha})^\mu (\varphi_{i+1}\alpha)^\nu \ldots (\varphi_7\beta)^{13}$$

où $\varphi_1 \ldots \varphi_7$ sont les fonctions initiales non perturbées. L'énergie électronique de la molécule ionisée est alors :

$$\mathrm{E}' = 2\sum_{j \neq i} \mathrm{H}_j + \mathrm{H}_i + \sum_{j,k \neq i} (2\mathrm{J}_{kj} - \mathrm{K}_{jk}) + \sum_{j \neq i} (2\mathrm{J}_{ij} - \mathrm{K}_{ij})$$

d'où l'énergie d'ionisation :

$$\mathrm{E}' - \mathrm{E} = -\mathrm{H}_i - \sum_j (2\mathrm{J}_{ij} - \mathrm{K}_{ij}) = -\varepsilon_i.$$

Ceci établit le théorème de Koopmans. Il nous fournira un moyen commode pour contrôler la valeur de nos résultats.

***Choix des fonctions de base.*** — Avant de pouvoir résoudre les équations $\mathrm{S}^{-1}\mathrm{GC}_i = \varepsilon_i \mathrm{C}_i$, il est d'abord nécessaire de choisir un système de fonctions de base $\chi$. Si ce système de fonctions était complet, les équations seraient rigoureusement équivalentes aux équations de Fock. Mais les matrices seraient d'ordre infini et les calculs seraient tout à fait impraticables. Le problème est donc de trouver *a priori* un système ne comportant qu'un petit nombre de fonctions et qui soit cependant suffisamment complet pour ne pas être orthogonal aux solutions cherchées. Il n'existe pas actuellement de méthode sûre pour guider un tel choix.

***Fonctions de base du type de Slater.*** — Il est possible par exemple d'utiliser des fonctions d'onde atomique, de la même forme que les fonctions d'onde de l'hydrogène soit :

$$\chi = \sum_{n,l,m} a_n r^{n-1} e^{-\alpha_n r} \mathrm{Y}_l^m(\theta, \varphi) \qquad (4)$$

les coordonnées sphériques étant centrées sur les différents noyaux considérés). Les paramètres figurant dans les fonctions radiales ont été obtenus pour de nombreux atomes soit directement par un calcul de variation, soit en les choisissant de telle façon que ces fonctions prennent les mêmes valeurs que celles données par les intégrations numériques des équations de Hartree ou Fock. La forme de ces fonctions est particulièrement bien adaptée à l'étude des systèmes monocentriques tels que les atomes puisque, étant le produit de fonctions radiales par des fonctions angulaires, toutes les intégrations nécessaires peuvent être effectuées aisément. Il n'en va pas de même pour l'étude des molécules où leur emploi conduit à des calculs très pénibles comme nous le verrons au chapitre III.

***Fonctions de base du type de Gauss.*** — Ces difficultés rendent intéressant l'emploi d'autres fonctions de base (5) de la forme :

$$\chi = (x - A_x)^l (y - A_y)^n (z - A_z)^m e^{-ar_A^2} \quad (5)$$

où $(A_x, A_y, A_z)$ sont les coordonnées des différents noyaux et $n$, $m$, $a$, des nombres entiers. $r_A^2$ est égal à $(x - A_x)^2 + (y - A_y)^2 + (z - A_z)^2$.

De telles fonctions permettent d'obtenir toutes les intégrales nécessaires pour former l'hamiltonien par dérivation sous le signe somme par rapport à $A_x$, $A_y$, $A_z$ d'intégrales élémentaires utilisant seulement des fonctions de la forme $e^{-ar_A^2}$, qui ont toutes des expressions assez simples. Cette méthode est particulièrement utile pour évaluer les intégrales d'interaction électronique.

***Raisons du choix de fonctions de base du type de Slater.*** — En dépit des facilités de calcul qu'apportent des fonctions de base du type de Gauss, nous avons préféré des fonctions de la forme (4). En effet les fonctions du type (5) ont été utilisées jusqu'à présent seulement pour l'étude de quelques atomes et nous ne savons pas comment choisir les paramètres dans le cas d'une molécule. Nous craignons, d'autre part, que, pour compenser la décroissance rapide des fonctions $e^{-ar_A^2}$, il ne soit nécessaire d'utiliser des exposants $l$, $n$, $m$ très élevés, sinon les fonctions de base seraient trop concentrées près des noyaux. Cet inconvénient n'existe pas avec les fonctions du type (4) où la décroissance est seulement exponentielle.

Il est important de remarquer qu'en utilisant un système de fonctions atomiques, nous ne sommes pas liés par l'hypothèse physique fausse impliquant qu'un état atomique serait un état de valence (excepté peut-être pour les états $1s$). En effet, tous les électrons étant pris en considération simultanément et toutes les interactions étant introduites dans

l'hamiltonien, les fonctions atomiques jouent seulement le rôle, dan notre calcul, d'une base vectorielle permettant d'introduire assez com modément les singularités de l'espace que représentent les noyaux e des conditions de symétrie satisfaisantes autour de ces noyaux. L'intérê principal qu'il y a à employer de telles fonctions est que l'on peut avoi un espace de base suffisamment complet en n'utilisant qu'un peti nombre de ces fonctions.

Un autre argument en faveur de ce choix peut être trouvé dans l fait que dans les cas où il a été possible d'effectuer un calcul de varia tion pour déterminer les valeurs des paramètres $a_n$, $\alpha_n$ figurant dan les fonctions (4) les valeurs obtenues pour les molécules sont générale ment voisines de celles trouvées pour les atomes correspondants. Consi dérons, par exemple, l'étude faite par Coulson et Duncanson (8) sur l molécule de lithium $Li_2$. Les fonctions de base utilisées étaient le fonctions (1s) et (2s) centrées sur les deux noyaux, soit :

$$(1s) = N_1 e^{-C_1 r_a}$$

$$(2s) = N_2 (r_a - \alpha) e^{-C_2 r_a}$$

où $N_1$ et $N_2$ sont deux facteurs de normalisation. Les calculs de varia tion ont donné respectivement pour la molécule et pour l'atome neutr les résultats suivants :

| | $C_1$ | $C_2$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|
| Molécule . . . . . . | 2,70 | 0,81 | 1,008 |
| Atome . . . . . . | 2,694 | 0,767 | 0,867 |

Ce tableau montre que c'est surtout la position des nœuds des fonc tions (2s) qui change de l'atome à la molécule. Il est possible que cett petite modification soit due seulement au fait qu'il aurait été nécessair d'employer aussi des fonctions (2p) pour étudier cette molécule d lithium. Un calcul de variation tel que le précédent n'est possible qu pour des molécules très simples diatomiques et homonucléaires.

***Expression des fonctions de base.*** — Nous avons adopté en définitive pour fonctions de base le système suivant de onze fonctions d'ond atomique réelles :
$(1s)_C$, $(1s)_N$, $(1s)_H$, $(2s)_C$, $(2p_z)_C$, $(2s)_N$, $(2p_z)_N$, $(2p_x)_C$, $(2p_x)_N$, $(2p_y)_C$, $(2p_y)_N$
L'axe $Oz$ est encore supposé dirigé suivant l'axe de la molécule.

Nous conviendrons de prendre les fonctions $\chi_p$ dans l'ordre ci-dessus Ces fonctions étant orthonormées pour chaque atome, la base $\chi$ n'es pas orthogonale et la matrice S n'est pas diagonale.

Il aurait été souhaitable, peut-être, d'étendre cet espace de base, mai nous avons dû y renoncer devant l'ampleur des calculs. En effet l nombre des termes qui figurent dans les équations augmente comm $N = n^4$ où $n$ est le nombre de fonctions de base ; pour $n = 11$, nou

avons $N = 14\,641$ et, si nous ajoutons une seule fonction au système ci-dessus, nous aurons $N = 20\,736$.

Nous prendrons comme unité de longueur le premier rayon de Bohr $a_0 = 0{,}5292$ Å.

La fonction $(1s)_H$ est simplement $(0{,}5642)e^{-r}$.

Pour le carbone et l'azote nous avons utilisé les meilleures fonctions d'onde atomique, dont nous pouvions disposer, celles de Duncanson et Coulson (11). Ces fonctions ont pour expressions :

$$(1s)_C = (7{,}6576)e^{-(5{,}69)r};$$
$$(2s)_C = (1{,}1846)re^{-(1{,}652)r} - (1{,}5493)e^{-(5{,}13)r};$$
$$(2p_z)_C = (1{,}7149)r \cos\theta e^{-(1{,}56)r};$$
$$(2p_x)_C = (1{,}7149)r \sin\theta \cos\varphi e^{-(1{,}56)r};$$
$$(2p_y)_C = (1{,}7149)r \sin\theta \sin\varphi e^{-(1{,}56)r};$$
$$(1s)_N = (9{,}7407)e^{-(6{,}68)r};$$
$$(2s)_N = (1{,}8412)re^{-(1{,}97)r} - (2{,}0498)e^{-(6{,}08)r};$$
$$(2p_z)_N = (2{,}8445)r \cos\theta e^{-(1{,}91)r};$$
$$(2p_x)_N = (2{,}8445)r \sin\theta \cos\varphi e^{-(1{,}91)r};$$
$$(2p_y)_N = (2{,}8445)r \sin\theta \sin\varphi e^{-(1{,}91)r}.$$

(Les coordonnées sphériques sont centrées sur les noyaux correspondants).

*Réduction de l'ordre des équations.* — L'équation peut être simplifiée par des considérations de symétrie. En effet, s'il n'existe qu'une seule fonction $\Phi$ du type (1) rendant l'énergie minimum, comme nous l'avons admis, les fonctions $\varphi_i$ forment une base pour une représentation unitaire du groupe des transformations de la molécule. Nous avons vu, d'autre part, que l'opérateur $S^{-1}G$ est invariant dans ces transformations ; les fonctions $\varphi_i$ appartiennent donc à des représentations irréductibles de ce groupe. Ceci va nous permettre de séculariser l'équation.

La molécule HCN appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Les fonctions de base $\chi_p$ que nous avons choisies appartiennent à des représentations irréductibles de ce groupe : les fonctions $s$, $p$ à la représentation à une dimension $\sigma$, et les fonctions $p_x$, $p_y$ à la représentation à deux dimensions $\pi$. Les fonctions $\varphi_i$ se partagent donc en deux classes correspondant à ces deux représentations. Les vecteurs $C_i$ n'ont donc de composantes que dans l'un ou l'autre des sous-espaces $(s, p_z)$ et $(p_x, p_y)$ et la matrice $S^{-1}G$ est réduite à deux sous-matrices.

Les fonctions $p_x$ et $p_y$ forment une base orthogonale pour la représentation $\pi$, les éléments de matrice de $S^{-1}G$ tels que $\langle p_x | S^{-1}G | p_y \rangle$ sont nuls et, par conséquent, les états $p_x$ et $p_y$ ne se combinent pas.

Nous avons introduit sept états $\sigma$, deux états $p_x$, deux états $p_y$, la matrice $S^{-1}G$ se trouve donc réduite comme l'indique la figure 1.

Les deux dernières sous-matrices (d'ordre 2) sont d'ailleurs identiques

puisque l'invariance de la molécule dans les rotations autour de Oz entraîne :

$$<p_x \mid S^{-1}G \mid p_x> = <p_y \mid S^{-1}G \mid p_y>.$$

Il est encore possible de réduire la matrice d'ordre 7. En effet, parmi

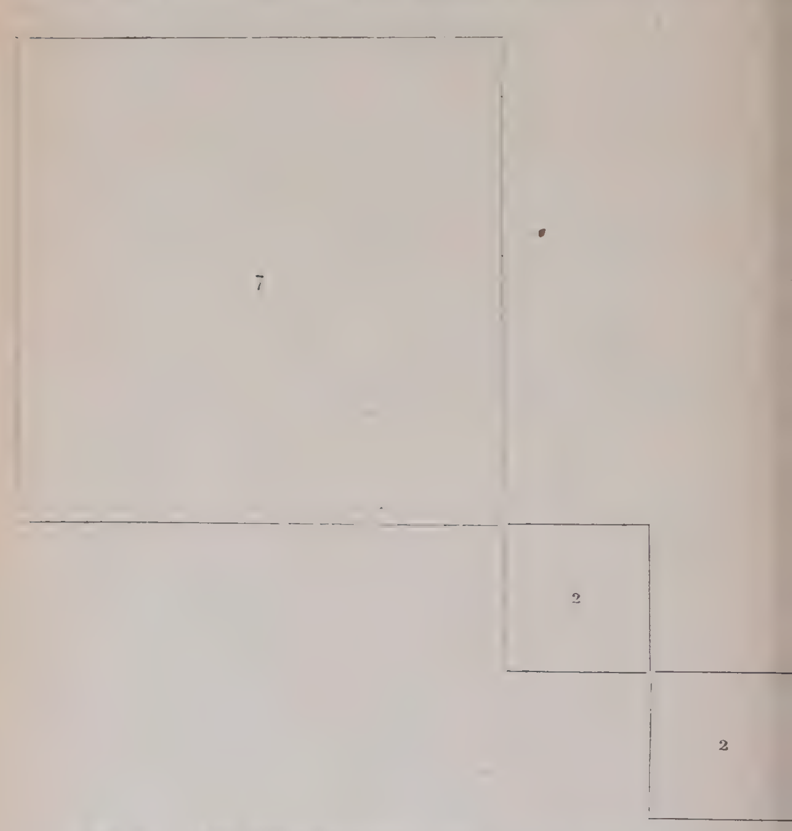



Fig. 1. — Les nombres indiquent l'ordre des sous-matrices.

les états $\sigma$ que nous avons introduits se trouvent les deux états $(1s)_C$ et $(1s)_N$ correspondant aux couches internes du carbone et de l'azote. Ces états ne se combinent que très peu aux autres états de base parce que ces derniers correspondent à des énergies très différentes. Cette hypothèse revient à admettre que la matrice $S^{-1}G$ est finalement réduite suivant le schéma de la figure 2 :

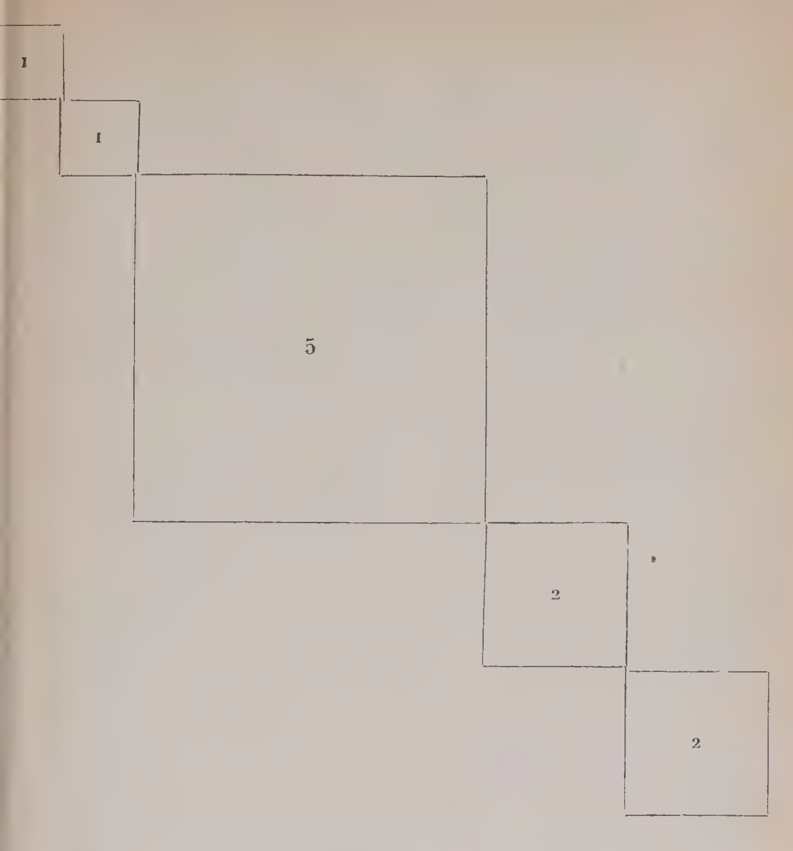



Fig. 2.

***Répartition des électrons parmi les différents niveaux.*** — L'équa-
on $S^{-1}GC = \varepsilon_i C$ possède 11 vecteurs propres. A chacun des états doi-
nt être associés deux électrons de spins opposés. La molécule ayant
électrons, il y a donc seulement sept états qui sont occupés. Ce sont les
ats les plus bas sans quoi la molécule serait dans un état excité. Nous
mmes ainsi amenés à répartir les électrons de la façon suivante :
ux électrons dans chaque état (1$s$), six dans trois états $\sigma$, deux dans
état $p_x$ et deux dans un état $p_y$.

Il y a donc deux états $\sigma$, un état $p_x$ et un état $p_y$, qui ne sont pas
cupés. Au cours de la résolution des équations nous obtiendrons des
lutions correspondant à ces états ; leur existence est due, ainsi que
us l'avons remarqué, au fait que les équations expriment une condi-
n nécessaire, mais non suffisante, pour que l'énergie soit minimum.

# CHAPITRE III

## Evaluation des intégrales de base.

***Aperçu historique.*** — L'évaluation des intégrales de base, nécessair pour former les équations, constitue un des plus sérieux obstacles à détermination des fonctions d'onde électronique. Ces calculs sont part culièrement pénibles pour la molécule HCN parce qu'elle est hétér nucléaire : les intégrales sont beaucoup plus simples lorsque toutes l fonctions radiales utilisées correspondent aux mêmes charges effective C'est pourquoi, la plupart des études faites jusqu'à présent portent s des molécules homonucléaires.

Les tentatives faites en négligeant un grand nombre de ces int grales ont toujours conduit à des échecs, toutes les interactions deva être prises en considération. Ces calculs ont au moins ceci de favorabl que, de façon presque systématique, plus ces intégrales sont compl quées, plus elles sont petites, ce qui autorise l'emploi de méthod approchées dans les cas trop difficiles. Les travaux de nombreu auteurs permettent maintenant de les obtenir avec une précision satisfa sante. Néanmoins les méthodes proposées jusqu'à présent ne concerne généralement que des fonctions de la forme $r^{n-1}e^{-\alpha r}Y_l^m$ où $n = 1$ ou et, par conséquent, ne sont pas utilisables pour des molécules contena des éléments plus lourds que le néon (c'est une des raisons qui nous fait choisir la molécule HCN). Il nous paraît douteux que l'on puis développer ces méthodes pour $n > 2$.

***Définition des intégrales de base.*** — D'après la forme des équatio que nous avons obtenues au chapitre précédent nous devons évalu les intégrales suivantes (nous supprimons le signe * puisque toutes l fonctions de base sont réelles).

1) intégrales de recouvrement :

$$\iiint \chi_a \chi_b dv = (\chi_a \mid \chi_b) ;$$

2) intégrales d'énergie cinétique :

$$\iiint \chi_a\left(-\frac{1}{2}\Delta\right)\chi_b dv = \left(\chi_a \middle| -\frac{1}{2}\Delta \middle| \chi_b\right) ;$$

3) intégrales de potentiel nucléaire :

$$\iiint \chi_a \frac{Z_c}{r_c} \chi_b dv = \left(\chi_a \middle| \frac{Z_c}{r_c} \middle| \chi_b\right) ;$$

4) intégrales de Coulomb :

$$\iiint\iiint \chi_a^i \chi_a'^i \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^j \chi_b'^j dv_i dv_j = [\chi_a \chi_a' \mid \chi_b \chi_b'] ;$$

5) intégrales hybrides :

$$\iiint\iiint \chi_a^i \chi_a'^i \frac{1}{r_{ij}} \chi_a''^j \chi_b^j dv^i dv^j = [\chi_a \chi_a' \mid \chi_a'' \chi_b] ;$$

6) intégrales d'échange :

$$\iiint\iiint \chi_a^i \chi_b^i \frac{1}{r_{ij}} \chi_a'^j \chi_b'^j dv^i dv^j = [\chi_a \chi_b \mid \chi_a' \chi_b'] ;$$

7) intégrales d'interaction électronique tricentriques :

$$\iiint\iiint \chi_a^i \chi_{a'}'^i \frac{1}{r_{ij}} \chi_b^j \chi_c^j dv^i dv^j = [\chi_a \chi_{a'}' \mid \chi_b \chi_c].$$

Dans ces intégrales, $\chi_a$, $\chi_b$, $\chi_c$ sont des fonctions $\chi_p$ centrées respecti-
ement sur les noyaux $a$, $b$, $c$. Ces intégrales se partagent ainsi en
ntégrales mono, bi ou tricentriques.

***Réduction du nombre des intégrales.*** — Par suite de la sécularisation
e nos équations, nous n'avons pas à évaluer les intégrales contenant
n nombre impair de fois les fonctions $(1s)_C$ ou $(1s)_N$. Cette simplifica-
on n'est qu'apparente. En fait, les fonctions $(2s)$ que nous utilisons,
ossédant un nœud, sont composées de deux termes dont l'un a la même
rme que les fonctions $(1s)$. Ceci introduit donc implicitement des inté-
rales du même type que celles que nous avons écartées.

Le nombre des intégrales que nous devons calculer peut être réduit par
es considérations de symétrie. Elles sont toutes de la forme $\int f \mathrm{M} g dv$
i M est un opérateur invariant dans les rotations autour de $Oz$. Elles
e sont donc différentes de zéro que si les fonctions $f$ et $g$ se transfor-
ent de la même manière dans ces rotations. De plus, deux intégrales
lles que $\int f \mathrm{M} g dv$ et $\int f' \mathrm{M} g' dv$ où $f'$ et $g'$ se déduisent de $f$ et $g$ par
ne même rotation sont égales. Par conséquent, les intégrales conte-
ant un nombre impair de fonctions $p_x$ ou $p_y$ sont nulles et deux inté-
rales qui se déduisent l'une de l'autre en remplaçant $p_x$ par $p_y$ (ou
versement) sont égales.

Il est encore possible de réduire le nombre des intégrales monocen-
iques, puisque l'opérateur M est pair et invariant dans toutes les rota-
ons. Ces intégrales sont donc nulles si elles contiennent un nombre
npair de fonctions $p_z$ et invariantes dans l'échange des axes $x$, $y$, $z$.

***Calcul des intégrales.*** — A. INTÉGRALES MONOCENTRIQUES. — Toutes
s intégrales monocentriques peuvent être obtenues facilement en utili-
nt des coordonnées sphériques ; la forme des fonctions $\chi$ permet en

effet la séparation en intégrations radiales et angulaires (pour les int
grales contenant $1/r^{\mu\nu}$ il suffit de développer cette expression en harm
niques sphériques).

B. Intégrales bicentriques. — Les coordonnées sphériques sont moi
bien adaptées à l'évaluation des intégrales bicentriques. Il est préf
rable (25), en général, d'utiliser des coordonnées elliptiques :

$$\xi = \frac{r_a - r_b}{R}, \qquad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}, \qquad \varphi$$

où $a$ et $b$ sont les deux noyaux considérés et R leur distance. No
avons ainsi calculé les intégrales de recouvrement d'énergie cinétiqu
de potentiel nucléaire et les intégrales de Coulomb.

1. *Intégrales de recouvrement.* — L'utilisation de ces coordonné
elliptiques permet de ramener les intégrales de recouvrement à d
combinaisons d'intégrales de la forme :

$$A_n(\alpha) = \int_1^{\infty} \xi^n e^{-\alpha\xi} d\xi = n!\,\alpha^{-n-1} e^{-\alpha} \sum_{k=0}^{n} \frac{\alpha^k}{k!}$$

$$B_n(\beta) = \int_{-1}^{+1} \eta^n e^{-\beta\eta} d\eta = - A_n(\beta) - (-1)^n A_n(-\beta).$$

2. *Intégrales d'énergie cinétique.* — Les intégrales d'énergie cin
tique se ramènent à la somme de nouvelles intégrales de recouvremen
puisque l'on a :

$$\Delta r^n e^{-\alpha r} Y_l^m = \alpha^2 r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_l^m - 2\alpha n r^{n-2} e^{-\alpha r} Y_l^m + [n(n-1) - l(l+1)] r^{n-3} e^{-\alpha r} Y$$

3. *Intégrales de potentiel nucléaire.* — Parmi les intégrales 
potentiel nucléaire nous devons distinguer deux cas suivant qu'ell
sont du type $\left(\chi_a \middle| \frac{1}{r_b} \middle| \chi_b\right)$ ou $\left(\chi_a \middle| \frac{1}{r_b} \middle| \chi'_a\right)$.

Les premières sont de la même forme que les intégrales de recouvr
ment, la fonction radiale de $\chi_b$ étant simplement divisée par $r_b$. L
secondes, au contraire, sont à rapprocher des intégrales de Coulom
En effet, $\left(\chi_a \middle| \frac{1}{r_b} \middle| \chi'_a\right)$ représente l'interaction électrostatique de la distr
bution $\chi_a\chi'_a$, centrée sur le noyau $a$, avec une charge ponctuelle situ
sur le noyau $b$, tandis que $[\chi_a\chi'_a \mid \chi_b\chi'_b]$ représente l'interaction d
deux distributions $\chi_a\chi'_a$ et $\chi_b\chi'_b$ centrées respectivement sur l
noyaux $a$ et $b$. Pour évaluer de telles intégrales, il est nécessai
d'abord de réduire les produits d'harmoniques sphériques conten
dans $\chi_a\chi'_a$ à des sommes d'harmoniques sphériques :

$$r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_l^m r^{n'-1} e^{-\alpha' r} Y_{l'}^{m'} = \Sigma a_L r^{n+n'-2} e^{-(\alpha+\alpha')r} Y_L^M.$$

Soient Ω les termes de cette dernière somme.

Les intégrales de potentiel nucléaire $\left(\chi_a \middle| \frac{1}{r_b} \middle| \chi'_a\right)$ se trouvent ainsi ramenées à la somme d'intégrales exprimant l'interaction d'une charge située sur le noyau $a$ avec les distributions Ω centrées sur le noyau $a$. Ces intégrales peuvent être calculées comme les précédentes ; elles conduisent en effet à des expressions telles que $A_n$ et $B_n$.

4. *Intégrales de Coulomb.* — Les intégrales de Coulomb sont plus compliquées, puisqu'elles portent sur deux électrons. Si l'on réduit, comme précédemment, les produits d'harmoniques sphériques, on est conduit à des intégrales telles que $(\Omega_a(i) \left| \frac{1}{r^{ij}} \right| \Omega\ (j))$. Il est possible d'intégrer d'abord sur les coordonnées de l'électron $i$ ; l'intégrale :

$$U(j) = \int \Omega_a(i) \frac{1}{r^{ij}}\, dv^i$$

a la même forme que celle que nous venons de considérer (l'électron $j$ remplaçant le noyau $b$). Il reste ensuite à calculer en coordonnées elliptiques l'interaction du potentiel $U(j)$ avec la distribution $\Omega\ (j)$.

5. *Intégrales hybrides.* — Nous considérons maintenant les intégrales hybrides $[\chi_a\chi'_a \mid \chi''_a\chi_b]$. Elles sont ainsi appelées parce que leur forme est intermédiaire entre celle des intégrales de Coulomb et celle des intégrales d'échange. Dans le cas où $a$ et $b$ sont les noyaux de l'hydrogène et du carbone, nous avons pu les obtenir simplement par interpolation dans des tables dressées par Kotani (17).

Les intégrales hybrides pour lesquelles $a$ et $b$ désignent les noyaux de l'hydrogène et de l'azote sont très petites, parce que les fonctions $\chi_a$ et $\chi_b$ étant localisées au voisinage de ces noyaux éloignés, le produit $\chi_a\chi_b$ est petit dans tout l'espace. Pour les évaluer, il était donc suffisant d'employer une méthode approchée consistant à remplacer les nuages électroniques par des charges ponctuelles situées aux points où les électrons ont la probabilité maximum de se trouver.

Nous ne pouvions pas employer la même approximation pour les intégrales hybrides C — N parce qu'elles sont plus importantes. Il serait possible d'effectuer les intégrations en coordonnées elliptiques ξ, η, φ ; il suffit pour cela d'utiliser un développement de Neumann de $\frac{1}{r^{12}}$. Mais dans le cas qui nous concerne où les charges effectives ne sont pas égales, cette méthode conduit à des séries infinies. Ce n'est que lorsque les charges effectives sont égales que l'on obtient des expressions simples, dont Kopineck (16) a dressé des tables. D'autres méthodes ont été proposées. Celle de Brennan et Mulligan (6) consiste à intégrer d'abord en coordonnées sphériques, pour l'électron $i$, puis en coordonnées dipolaires $r_a$, $r_b$, φ, pour l'électron $j$.

La méthode de Barnett et Coulson (1) utilise des développements

des fonctions $\chi_b$ et $\frac{1}{r^{ij}}$ en harmoniques sphériques autour du noyau $a$. Ces développements permettent d'intégrer en coordonnées sphérique séparément pour les deux électrons. Le nombre des termes se trouv réduit par suite des règles de sélection. Nous avons tenté d'employe cette méthode, mais nous y avons renoncé devant l'étendue des calcul qu'elle implique.

Nous avons pu cependant obtenir ces intégrales hybrides C — N d façon assez précise, à l'aide d'une méthode proposée par Mulligan (21) Si on admet que l'intégrale hybride $[\chi_a\chi_a' \mid \chi_a''\chi_b]$ est proportionnelle l'empiétement des fonctions $\chi_a''$ et $\chi_b$, on peut écrire :

$$[\chi_a\chi_a' \mid \chi_a''\chi_b] = \frac{[\chi_a'' \mid \chi_b]}{[\chi_a'' \mid \chi_b']}[\chi_a\chi_a' \mid \chi_a''\chi_b'] \qquad (1$$

où $\chi_b'$ désigne la fonction déduite de $\chi_b$ en remplaçant la charge effec tive du noyau $b$ par celle du noyau $a$. L'approximation est d'autan plus satisfaisante que ces charges effectives sont plus voisines. Elle es donc particulièrement valable dans le cas du carbone et de l'azote.

L'intérêt de cette méthode, c'est qu'elle exprime les intégrales cher chées à l'aide de termes qui peuvent tous être obtenus exactement $[\chi_a'' \mid \chi_b]$ et $[\chi_a'' \mid \chi_b']$ sont des intégrales de recouvrement analogues celles que nous avons déjà considérées. $[\chi_a\chi_a' \mid \chi_a''\chi_b']$ est une intégral hybride où les charges effectives des noyaux $a$ et $b$ sont égales ; ell peut être obtenue par interpolation dans les tables de Kopineck.

6. *Intégrales d'échange.* — Nous avons calculé les différentes inté grales d'échange de la même façon que les intégrales hybrides. L relation (1) devient pour les intégrales d'échange :

$$[\chi_a\chi_b \mid \chi_a'\chi_b'] = [\chi_a \mid \chi_b][\chi_a' \mid \chi_b']\left\{\frac{[\chi_a\chi_b \mid \chi_a'\chi_b']_a}{[\chi_a \mid \chi_b][\chi_a' \mid \chi_b']^a}\frac{[\chi_a\chi_b \mid \chi_a'\chi_b']_b}{[\chi_a \mid \chi_b]_b[\chi_a' \mid \chi_b']_b}\right\}^{1/2}$$

les indices dans $[\ ]_a$ et $[\ ]_b$ signifient que les charges effectives son celles des noyaux $a$ ou $b$.

## CHAPITRE IV

### Résolution des équations du champ self-consistent.

***Méthode de résolution des équations.*** — Nous devons résoudre l'équa tion $S^{-1}GC_i = \varepsilon_i C_i$ où, d'après le chapitre III, les matrices S et G ont le expressions suivantes :

$$<p \mid G \mid q> = \int \chi_p H \chi_q dv + e^2 \sum_{rsi}{}' C_{ri} C_{si}$$
$$\left[ 2 \int \frac{\chi_p^{\mu} \chi_r^{\nu} \chi_s^{\nu} \chi_q^{\mu}}{r^{\mu\nu}} dv^{\mu\nu} - \int \frac{\chi_p^{\mu} \chi_r^{\nu} \chi_s^{\mu} \chi_q^{\nu}}{r^{\mu\nu}} dv^{\mu\nu} \right]$$
$$<p \mid S \mid q> = \int \chi_p \chi_q dv.$$

La matrice $S^{-1}G$ est ainsi de la forme :

$$<p \mid S^{-1}G \mid q> = A_{pq} + \sum_{rsi}{}' T_{pqrs} C_{ri} C_{si}.$$

Les matrices $A_{pq}$ et $T_{pqrs}$ sont indépendantes des vecteurs $C_i$. La sommation $\Sigma_i'$ est faite seulement sur les états occupés $i = 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10$.

Il est possible de résoudre une telle équation par itération. Choisissant un système arbitraire de vecteurs C , nous formons la matrice G, puis $S^{-1}G$. Nous résolvons ensuite l'équation aux vecteurs propres $S^{-1}GC_i = \varepsilon C_i$ et normalisons les vecteurs $C_i$ obtenus, sachant que S est le tenseur métrique. A l'aide de ces vecteurs $C_i$, nous formons une nouvelle équation, etc. Ces opérations doivent être poursuivies jusqu'à ce que la dernière solution coïncide avec la précédente.

D'après les réductions que nous avons effectuées au chapitre III, nous avons $C_{p1} = \delta_{p1}$, $C_{p2} = \delta_{p2}$. Les termes correspondant à $i = 1$ et $2$ dans la sommation $\sum_i{}'$ peuvent donc être incorporés dès le début au terme $A_{pq}$. D'autre part, nous avons vu que $C_{p8} = C_{p10}$.

Il est ainsi possible de grouper les termes $i = 8$ et $10$ et de n'effectuer, en définitive, les sommations que pour $i = 3, 4, 5, 8$.

La sécularisation des équations permet de ne considérer que des équations du deuxième et cinquième ordre. Nous avons résolu ces équations aux vecteurs propres du cinquième ordre à l'aide de la méthode de Mayot (20). Cette méthode permet de former l'équation séculaire $D(\varepsilon) = 0$, puis après résolution de cette équation, fournit les vecteurs propres, en nécessitant un nombre d'opérations considérablement moindre que celui exigé par les autres méthodes.

***Choix des solutions initiales.*** — La solution des équations doit être indépendante des vecteurs pris initialement comme approximation d'ordre zéro (sauf exception tout à fait improbable). Néanmoins, de ce choix peut dépendre la rapidité de la convergence. Nous avons pris comme solution de départ les fonctions simples suivantes :

$$\varphi_1 = (1s)_C \qquad \varphi_2 = (1s)_N$$
$$\varphi_3 = N_3[(1s)_H - (2p_z)_C] \quad \varphi_4 = N_4[(2p_z)_C - (2p_z)_N] \quad \varphi_5 = N_5[(2s)_N + (2p_z)_N]$$
$$\varphi_8 = N_8[(2p_x)_C + (2p_x)_N] \qquad \varphi_{10} = N_{10}[(2p_y)_C + (2p_y)_N].$$

Les coefficients $N_i$ sont des facteurs de normalisation. Nous n'avons pas cherché à orthogonaliser les fonctions initiales, puisque cette orthogonalisation se trouve réalisée spontanément dès la première itération.

***Tableaux des vecteurs propres.*** — Nous donnerons dans les tableaux suivants, les vecteurs propres normalisés que nous avons obtenus après chaque itération. Les énergies correspondant aux différents niveaux pour chaque itération, sont données dans la figure 3. Nous prenons comme unité d'énergie :

$$\frac{e^2}{a} = 27{,}204 \text{ eV}$$

(l'unité de longueur étant toujours le premier rayon de Bohr $a = 0{,}5292$ Å).

VECTEURS PROPRES NORMALISÉS

*1re itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}2208$ | $C_{34} = 0{,}3292$ | $C_{35} = 0{,}7302$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}587$ |
| $C_{43} = 0{,}1942$ | $C_{44} = -0{,}6124$ | $C_{45} = -0{,}5923$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}644$ |
| $C_{53} = -0{,}4950$ | $C_{54} = -0{,}0349$ | $C_{55} = -0{,}1462$ | |
| $C_{63} = -0{,}5602$ | $C_{64} = 0{,}3455$ | $C_{65} = 0{,}4079$ | |
| $C_{73} = 0{,}1759$ | $C_{74} = 0{,}6964$ | $C_{75} = 0{,}5536$ | |

*2e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}7723$ | $C_{34} = -0{,}7321$ | $C_{35} = 0{,}0397$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}612$ |
| $C_{43} = -0{,}3924$ | $C_{44} = 1{,}4379$ | $C_{45} = 0{,}1869$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}620$ |
| $C_{53} = -0{,}4107$ | $C_{54} = 0{,}0478$ | $C_{55} = 0{,}03369$ | |
| $C_{63} = -0{,}2401$ | $C_{64} = -1{,}0249$ | $C_{65} = 0{,}0222$ | |
| $C_{73} = 0{,}0915$ | $C_{74} = 0{,}5554$ | $C_{75} = 1{,}1123$ | |

*3e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}3532$ | $C_{34} = 0{,}1206$ | $C_{35} = -0{,}0264$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}695$ |
| $C_{43} = 0{,}1667$ | $C_{44} = -0{,}4356$ | $C_{45} = -1{,}0638$ | $C_{98} = C_{11,10} = 2{,}531$ |
| $C_{53} = -0{,}4267$ | $C_{54} = 0{,}1604$ | $C_{55} = 0{,}1815$ | |
| $C_{63} = -0{,}5440$ | $C_{64} = 0{,}1221$ | $C_{65} = 0{,}0211$ | |
| $C_{73} = 0{,}1957$ | $C_{74} = 0{,}8177$ | $C_{75} = 0{,}7372$ | |

*4e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}1567$ | $C_{34} = -0{,}1357$ | $C_{35} = -0{,}3390$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}5068$ |
| $C_{43} = 0{,}4442$ | $C_{44} = 0{,}3738$ | $C_{45} = 1{,}3504$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}7166$ |
| $C_{53} = -0{,}3345$ | $C_{54} = 0{,}3489$ | $C_{55} = 0{,}1797$ | |
| $C_{63} = -0{,}7316$ | $C_{64} = 0{,}0370$ | $C_{65} = -0{,}2698$ | |
| $C_{73} = 0{,}3920$ | $C_{74} = 1{,}1379$ | $C_{75} = 0{,}2604$ | |

*5e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}1940$ | $C_{34} = -0{,}0764$ | $C_{35} = 0{,}1129$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}6290$ |
| $C_{43} = 0{,}4027$ | $C_{44} = 1{,}0653$ | $C_{45} = -0{,}3985$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}6035$ |
| $C_{53} = -0{,}4182$ | $C_{54} = 0{,}2213$ | $C_{55} = 0{,}1774$ | |
| $C_{63} = -0{,}6437$ | $C_{64} = 0{,}0408$ | $C_{65} = 0{,}0309$ | |
| $C_{73} = 0{,}2610$ | $C_{74} = 0{,}7536$ | $C_{75} = 0{,}8411$ | |

*6e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}1623$ | $C_{34} = -0{,}0650$ | $C_{35} = -0{,}2186$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}5452$ |
| $C_{43} = 0{,}4476$ | $C_{44} = 0{,}2030$ | $C_{45} = 1{,}2601$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}6834$ |
| $C_{53} = -0{,}3588$ | $C_{54} = 0{,}3198$ | $C_{55} = 0{,}1757$ | |
| $C_{63} = -0{,}7023$ | $C_{64} = 0{,}0002$ | $C_{65} = -0{,}1213$ | |
| $C_{73} = 0{,}3749$ | $C_{74} = 1{,}1030$ | $C_{75} = 0{,}3499$ | |

*7e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = -0{,}1729$ | $C_{34} = -0{,}0477$ | $C_{35} = -0{,}1357$ | $C_{88} = C_{10.10} = 0{,}5943$ |
| $C_{43} = 0{,}4289$ | $C_{44} = -0{,}1586$ | $C_{45} = 1{,}2438$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}6139$ |
| $C_{53} = -0{,}4031$ | $C_{54} = 0{,}2297$ | $C_{55} = 0{,}2170$ | |
| $C_{63} = -0{,}6661$ | $C_{64} = 0{,}0217$ | $C_{65} = 0{,}0009$ | |
| $C_{73} = 0{,}2954$ | $C_{74} = 0{,}9754$ | $C_{75} = 0{,}6407$ | |

*8e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}1675$ | $C_{34} = 0{,}0040$ | $C_{35} = -0{,}1529$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}5688$ |
| $C_{43} = 0.4324$ | $C_{44} = 0{,}0669$ | $C_{45} = 1{,}1935$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}6620$ |
| $C_{53} = -0{,}3908$ | $C_{54} = 0{,}2752$ | $C_{55} = 0{,}1661$ | |
| $C_{63} = -0{,}6809$ | $C_{64} = 0{,}0118$ | $C_{65} = -0{,}0329$ | |
| $C_{73} = 0{,}3123$ | $C_{74} = 1{,}0705$ | $C_{75} = -0{,}4219$ | |

*9e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}1632$ | $C_{34} = 0{,}0012$ | $C_{35} = -0{,}1603$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}5764$ |
| $C_{43} = 0{,}4450$ | $C_{44} = 0{,}2696$ | $C_{45} = 1{,}2002$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}6550$ |
| $C_{53} = -0{,}3873$ | $C_{54} = 0{,}2696$ | $C_{55} = 0{,}1907$ | |
| $C_{63} = -0{,}6814$ | $C_{64} = 0{,}0159$ | $C_{65} = -0{,}0364$ | |
| $C_{73} = 0.3283$ | $C_{74} = 1{,}0437$ | $C_{75} = 0{,}4815$ | |

*10^e itération :*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{33} = 0{,}1651$ | $C_{34} = 0{,}0020$ | $C_{35} = -0{,}1588$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0{,}5746$ |
| $C_{43} = 0{,}4394$ | $C_{44} = 0{,}0007$ | $C_{45} = 1{,}2006$ | $C_{98} = C_{11,10} = 0{,}6566$ |
| $C_{53} = -0{,}3886$ | $C_{54} = 0{,}2676$ | $C_{55} = 0{,}1889$ | |
| $C_{63} = -0{,}6804$ | $C_{64} = 0{,}0162$ | $C_{65} = -0{,}0373$ | |
| $C_{73} = 0{,}3245$ | $C_{74} = 1{,}0426$ | $C_{75} = 0{,}4843$ | |

Energie (unité : 27,204 e.V.).

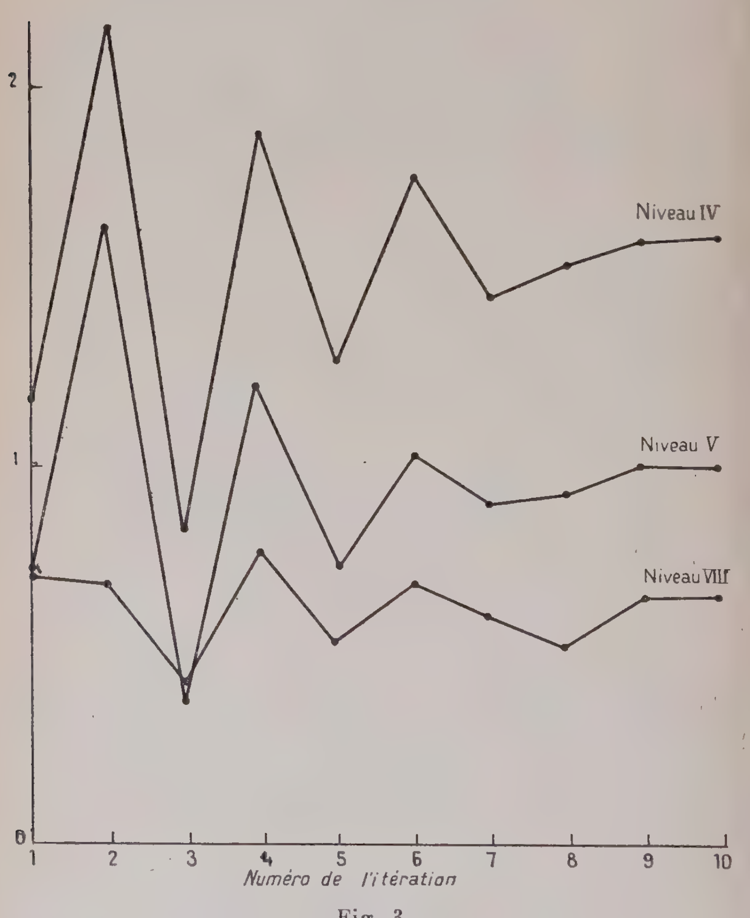



Fig. 3.

***Etude de la convergence.*** — Les résultats précédents montrent qu'après des oscillations très fortes au cours des premières itérations, les vecteurs propres $C_i$ donnés par la dixième itération coïncident à

quelques millièmes près avec ceux de la neuvième. En fait, comme nous utilisons les résultats de la dixième itération et non ceux de la neuvième, c'est l'accord avec la onzième qu'il faudrait considérer. Si on admet une vitesse de convergence constante, on peut considérer que le champ est devenu tout à fait self-consistent.

Ce sont les oscillations des niveaux IV et V qui ont retardé la convergence. Ces deux niveaux correspondent à des électrons $\sigma$ qui, dans le cours des itérations, se sont déplacés d'un bout à l'autre de la molécule, perturbant ainsi les autres électrons.

La convergence étant alternée, il aurait peut être été possible d'accélérer la convergence, tout au moins au début, en prenant des moyennes des résultats de deux itérations précédentes. Un tel procédé ne nous est apparu qu'après plusieurs itérations, et il était trop tard, pour l'utiliser avec profit.

***Confrontation des résultats avec l'expérience***. — Ainsi que nous l'avons vu au chapitre II, le théorème de Koopmans permet de confronter les résultats que nous avons obtenus avec l'expérience. Kush, Hustrulid et Tate (18) ont trouvé, expérimentalement, que les énergies d'ionisation verticale des niveaux V et VIII sont égales à 26,3 et 13,7 eV. Nous trouvons pour ces mêmes niveaux 26,4 et 17,3 eV. L'accord avec l'expérience est apparemment moins bon pour le second niveau. En fait, la huitième itération avait donné, pour ce niveau, l'énergie 14,1 eV, plus satisfaisante, bien que la fonction d'onde correspondante soit très voisine de celle donnée par la dixième itération puisque nous avons trouvé :

| *8e itération :* | *10e itération :* |
|---|---|
| $C_{88} = C_{10,10} = 0,5688$ | $C_{88} = C_{10,10} = 0,5746$ |
| $C_{98} = C_{11,10} = 0,6620$ | $C_{98} = C_{11,0} = 0,6566$ |

La variation de l'énergie de ce niveau est due seulement à un effet de différentiation et est donc peu significative. Nous pouvons ainsi considérer que l'accord avec l'expérience est satisfaisant pour les deux niveaux V et VIII.

***Fonction d'onde de la molécule*** HCN. — La fonction d'onde que nous obtenons en définitive est :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(14)!}} \Sigma(-1)^p P(\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^2 \ldots (\varphi_7\alpha)^{13}(\varphi_7\beta)^{14}$$

où les fonctions $\varphi_i$ ont les expressions suivantes :

$$\varphi_1 = (7,6576)e^{-(5,69)r_C};$$

$$\varphi_2 = (9,7407)e^{-(6,68)r_N};$$

$$\varphi_3 = (0{,}0931)e^{-r_H} + (0{,}5206)r_C e^{-(1,652)r_C} - (0{,}6808)e^{-(5,13)r_C} - (0{,}6664)r_C \cos\theta_C e^{-(1,56)r_C} - (1{,}2528)r_N e^{-(1,97)r_N} + (1{,}3947)e^{-(6,08)r_N} + (0{,}9230)r_N \cos\theta_N e^{-(1,91)r_N};$$

$$\varphi_4 = (0{,}0011)e^{-r_H} + (0{,}0008)r_C e^{-(1,652)r_C} - (0{,}0011)e^{-(5,13)r_C} + (0{,}4589)r_C \cos\theta_C e^{-(1,56)r_C} + (0{,}0299)r_N e^{-(1,97)r_N} - (0{,}0333)e^{-(6,08)r_N} + (2{,}9657)r_N \cos\theta_N e^{-(1,91)r_N};$$

$$\varphi_5 = -(0{,}0896)e^{-r_H} + (1{,}4222)r_C e^{-(1,652)r_C} - (1{,}8600)e^{-(5,13)r_C} + (0{,}3239)r_C \cos\theta_C e^{-(1,56)r_C} - (0{,}0687)r_N e^{-(1,97)r_N} + (2{,}0498)e^{-(6,08)r_N} + (1{,}3776)r_N \cos\theta_N e^{-(1,91)r_N};$$

$$\varphi_8 = (0{,}9854)r_C \sin\theta_C \cos\varphi_C e^{-(1,56)r_C} + (1{,}8678)r_N \sin\theta_N \cos\varphi_N e^{-(1,91)r_N};$$

$$\varphi_{10} = (0{,}9854)r_C \sin\theta_C \sin\varphi_C e^{-(1,56)r_C} + (1{,}8678)r_N \sin\theta_N \sin\varphi_N e^{-(1,91)r_N}.$$

## CHAPITRE V

### Evaluation du gradient de champ électrique.

***Expression du gradient de champ électrique.*** — La molécule HCN ayant la symétrie cylindrique autour de l'axe $Oz$, nous avons seulement à calculer :

$$q = \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}.$$

Le gradient créé par les électrons est donné par l'expression suivante :

$$q_e = -e \int \Phi^* \sum_\mu \frac{3\cos\theta_\mu^2 - 1}{r_\mu^3} \Phi dv$$

(les coordonnées sphériques étant centrées sur le noyau d'azote).

La sommation porte sur les 14 électrons de la molécule. Si l'on remplace $\Phi$ par $\frac{1}{\sqrt{(14)!}} \sum_P (-1)^p P(\varphi_1\alpha)^1 \ldots (\varphi_n\beta)^{14}$ en tenant compte de l'orthonormalisation des fonctions de spin et des fonctions $\varphi_i$. $q_e$ prend la forme :

$$q_e = -2e \sum_i \int \varphi_i^\star(\mu) \frac{3\cos^2\theta_\mu - 1}{r_\mu^3} \varphi_i(\mu) dv.$$

La sommation porte maintenant sur les fonctions $\varphi_i$, qui correspondent à des niveaux effectivement occupés.

Finalement, développant les fonctions $\varphi$ dans l'espace $\chi$, $q_e$ devient :

$$q_e = -2e\sum_i C_i^{\star} L C_i \qquad (1)$$

où L est la matrice suivante :

$$(r \mid L \mid s) = \int \chi_r \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \chi_s dv. \qquad (2)$$

Le gradient $q_n$ créé par les noyaux de l'hydrogène et du carbone est simplement :

$$q_n = \frac{2Z_H e}{r_H^3} + \frac{2Z\ e}{r_C^3}$$

où $r_H$ et $r_C$ sont les distances de ces deux noyaux au noyau de l'azote.

***Calcul des intégrales.*** — 1. Limites d'intégration au voisinage du noyau. — Pour évaluer les termes (1) nous ne devons pas intégrer à l'intérieur du noyau, parce que, ainsi que nous l'avons remarqué au chapitre premier, nous négligeons les effets dus à la pénétration des électrons à l'intérieur du noyau. D'ailleurs, dans le voisinage du noyau, l'hamiltonien que nous avons utilisé pour obtenir notre fonction d'onde devient inexact puisqu'il ne contient pas d'interaction spin-orbite. Celle-ci croissant comme $r^{-3}$ devient en effet très considérable, et, à l'intérieur d'une sphère dont le rayon $r_C$ est de l'ordre de 0,01 rayon de Bohr, notre fonction d'onde cesse tout à fait d'être valable. Plus près du noyau, il faudrait même utiliser l'équation de Dirac. Il ne nous a pas paru possible d'analyser la structure électronique à l'intérieur de cette sphère. L'erreur ainsi introduite est négligeable devant la précision de nos calculs. En effet les seuls électrons qui séjournent près du noyau, étant soumis surtout à un champ central, sont essentiellement dans un état sphérique, ne donnant pas de couplage quadrupolaire.

2. Intégrales monocentriques. — Lorsque les deux fonctions $\chi_r$ et $\chi_s$ sont centrées sur le noyau d'azote, les intégrales (2) peuvent être évaluées aisément en coordonnées sphériques. Les seules qui ne sont pas nulles sont :

$$\int (2p_z)_N \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} (2p_z)_N dv$$

$$\int (2p_x)_N \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} (2p_x)_N dv = \int (2p_y)_N \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} (2p_y)_N dv.$$

La première est la plus importante de toutes les intégrales (2). Ceci est dû à ce que le couplage de la distribution $\chi_r\chi_s$ avec le quadrupôle est proportionnel à $r^{-3}$, et est donc très grand lorsque les charges sont situées près du noyau.

3. Intégrales bicentriques et tricentriques. Développement des fonctions de base en harmoniques sphériques. — Il nous a paru que la meilleure méthode pour évaluer les autres intégrales (2) consiste à développer d'abord les fonctions en harmoniques sphériques autour du noyau d'azote ; ces développements permettent de séparer les intégrations radiales et angulaires. Excepté dans le cas où les deux fonctions $\chi_r$ et $\chi_s$ sont centrées l'une sur l'hydrogène et l'autre sur le carbone, l'intégration de ces séries ne conduit qu'à quelques termes seulement grâce aux règles de sélection, puisque $(3 \cos^2 \theta - 1)$ est, à un facteur près, $Y_2^0$. Il apparaît en effet des intégrales de la forme :

$$\int Y_{l_1}^{m_1} Y_2^0 Y_{l_2}^{m_2} \, dv$$

qui n'est différent de zéro que si les conditions suivantes sont réalisées :

$$\begin{aligned} m_1 + m_2 &= 0 \\ |\, l_1 - 2 \,| \leqslant l_2 &\leqslant l_1 + 2 \\ l_1 + l_2 + 2 &= 2p. \end{aligned}$$

Si $a$ et $b$ sont deux noyaux, nous sommes ainsi amenés à développer des fonctions telles que $r_b^{n-1} e^{-\beta r_b}$ en harmoniques sphériques autour du noyau $a$. Ceci peut être réalisé à l'aide de développements utilisés par Barnett et Coulson pour évaluer des intégrales d'interaction électronique (1). Ces développements sont de la forme suivante :

$$r_b^{n-1} e^{-\beta r_b} = \beta^{-n+1} \sum_l \frac{2l+1}{\sqrt{t\tau}} P_l(\cos\theta) \zeta_{n,l}(1, t; \tau).$$

$P_l(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre d'ordre $l$.

$t$ et $\tau$ sont définis par $t = \beta r_a$, $\tau = \beta\rho$ où $\rho$ est la distance des deux noyaux $a$ et $b$.

Si $t \leqslant \tau$, les fonctions $\zeta$ sont définies par les relations suivantes :

$$\zeta_{0,l} = I_{l+\frac{1}{2}}(t) K_{l+\frac{1}{2}}(\tau) ;$$

$$\zeta_{1,l} = \frac{t\tau}{2l+1} \left[ I_{l-\frac{1}{2}}(t) K_{l-\frac{1}{2}}(\tau) - I_{l+\frac{3}{2}}(t) K_{l+\frac{3}{2}}(t) \right] ;$$

$$\zeta_{+2,l} = (t^2 + \tau^2)\zeta_{0,l} - \frac{2t\tau}{2l+1} \left[ l\zeta_{0,l-1} + (l+1)\zeta_{0,l+1} \right].$$

Si $t > \tau$, les fonctions $\zeta$ s'obtiennent en remplaçant dans les expressions ci-dessus $t$ par $\tau$ (et inversement $\tau$ par $t$).

I et K sont les fonctions de Bessel modifiées, d'argument purement imaginaire et d'ordre demi-entier, de première et seconde espèce respectivement.

L'utilisation des développements précédents conduit à évaluer des intégrales de la forme :

$$\int_{t_c}^{\infty} t^{p+\frac{1}{2}} \zeta_{n,l}(1, t, \tau) e^{-\alpha t} \, dt.$$

De telles intégrales peuvent être exprimées à l'aide de fonctions gamma ncomplètes et des exponentielles intégrales. Mais ces réductions sont rès laborieuses. Nous avons préféré calculer ces intégrales numérique-nent.

Des tables des fonctions I et K permettent d'obtenir les fonctions $\zeta$. Nous avons constaté qu'il était nécessaire d'intégrer jusqu'à plus le 1 Å du noyau d'azote pour obtenir une bonne précision.

Nous avons ainsi obtenu :

$$(1|L|1) = 0{,}0878 \qquad (3|L|3) = -0{,}0347 \qquad (3|L|5) = 0{,}0127$$
$$(3|L|6) = 0{,}0092 \qquad (3|L|7) = 0{,}0029 \qquad (3|L|4) = 0{,}0831$$
$$(4|L|5) = 0{,}0268 \qquad (4|L|6) = 0{,}0118 \qquad (4|L|7) = -0{,}2203$$
$$(5|L|5) = -0{,}5106 \qquad (5|L|6) = 0{,}0400 \qquad (5|L|7) = -0{,}3808$$
$$(7|L|7) = 1{,}8581 \qquad (8|L|8) = (10|L|10) = 0{,}3924$$
$$(9|L|9) = (11|L|11) = -0{,}9290$$
$$(8|L|9) = (10|L|11) = 0{,}0137.$$

***Effet des vibrations de la molécule.*** — La molécule est triatomique et inéaire ; elle possède donc quatre modes normaux de vibrations. Les vibrations correspondant à deux de ces modes sont parallèles à l'axe de a molécule et, pour le troisième mode, qui est dégénéré, elles sont perpendiculaires à cet axe. Leurs fréquences (22) fondamentales sont respectivement :

$$\nu_1 = 2\,089 \text{ cm}^{-1} \qquad \nu_2 = 3\,312 \text{ cm}^{-1} \qquad \nu_3 = 712 \text{ cm}^{-1}.$$

Les populations des différents modes étant répartis suivant la loi de Boltzmann, le mode dégénéré est de beaucoup prédominant à une température $T = 300°$ K, puisque nous avons :

$$e^{-\frac{\nu_1 hc}{kT}} = 4{,}5 \, . \, 10^{-5}$$
$$e^{-\frac{\nu_2 hc}{kT}} = 10^{-7}$$
$$e^{-\frac{\nu_3 hc}{kT}} = 3{,}2 \, . \, 10^{-2}.$$

A cette température, il est donc suffisant de considérer les vibrations fondamentales du mode dégénéré. Celles-ci se réduisent à des vibrations du noyau de l'hydrogène, ceux du carbone et de l'azote étant presque fixes (la liaison CN est très rigide).

Si nous prenons la moyenne du gradient de champ électrique créé par le noyau d'hydrogène, nous voyons que celui-ci devient :

$$q_H = \frac{1{,}9803}{r_H^3} e.$$

L'influence de ces vibrations sur la structure électronique, donc su le gradient créé par les électrons, est négligeable. En effet, les élec trons sont principalement concentrés sur le groupement CN et son par conséquent très peu entraînés par les petites oscillations de l'hydro gène que nous avons considérées (la mobilité du noyau d'hydrogène es d'ailleurs probablement due à ce fait).

***Moment quadrupolaire de*** $N^{14}$. — A l'aide des résultats précédent nous pouvons maintenant obtenir le gradient $q$ de champ électriqu auquel est soumis le noyau d'azote.

Nous trouvons que le gradient, créé par les électrons, est d'après (1)

$$q_e = -(3{,}9076)e.$$

Le gradient créé par les noyaux de l'hydrogène et du carbone est :

$$q_n = (1{,}1781)e.$$

De sorte que le gradient total $q_e + q_n$ est égal à :

$$q = -(2{,}7295)e.$$

Nous remarquons que le gradient dû aux électrons est beaucoup plu grand que celui dû aux noyaux. Ceci est très important, car l'absenc d'effet de différentiation assure une bonne précision à notre résultat

Dans le cas de la molécule de lithium (13), un tel effet de différen tiation a empêché de déterminer de façon satisfaisante le momen quadrupolaire du noyau de lithium, bien que la fonction d'onde d cette molécule soit assez bien connue.

La constante de couplage quadrupolaire $eqQ$ de l'azote dans la molé cule HCN étant de — 4,58 MHz, suivant Simmon, Anderson et Gordy nous en déduisons que la valeur du moment quadrupolaire de $N^1$ serait, d'après la valeur de $q$ que nous avons obtenue :

$$Q = +\,0{,}0071 \,.\, 10^{-24}\ \text{cm}^2.$$

## CHAPITRE VI

### Interprétation du moment quadrupolaire de $N^{14}$ suivant le modèle des couches.

***Généralités sur le noyau*** $N^{14}$. ***Nombres « magiques ».*** — Le noyau $N^1$ est formé de sept protons et sept neutrons. C'est un des rares noyau impair-impair stables. Les autres ont tous des moments quadrupo laires. L'étude de ces moments quadrupolaires est particulièremen

ntéressante en raison des renseignements qu'elle peut apporter sur 'interaction neutron-proton. Ainsi, dans le cas de $H_2$, l'existence 'un quadrupôle suffit pour prouver l'existence d'une interaction tenso-ielle entre ces deux nucléons.

On a remarqué l'existence d'une corrélation (26) entre les valeurs es moments quadrupolaires et les « nombres magiques », 2, 8, 20, 50, 2, 126. Ces nombres se caractérisent par l'existence de propriétés emarquables pour les noyaux possédant un tel nombre de neutrons u de protons, en particulier par une grande stabilité. Il apparaît que es moments quadrupolaires sont grands, loin des nombres magiques, t petits dans leur voisinage. $N^{14}$ étant situé avant le nombre magique 8, valeur très petite que nous proposons pour son moment quadru-olaire semble donc satisfaisante.

***Position de*** $N^{14}$ ***dans le modèle des couches.*** — 1. Introduction a la héorie du modèle des couches. — L'étude des noyaux, suivant le odèle des couches (19), présente une assez grande analogie avec celle es atomes ou molécules suivant la méthode des champs « self-onsistent », que nous avons considérée précédemment. En effet, on onsidère chaque nucléon individuellement et on suppose qu'il est oumis, en première approximation à un potentiel moyen créé par ensemble des autres nucléons du noyau. Cette hypothèse s'est révélée atisfaisante pour l'analyse des structures électroniques, mais elle araît beaucoup moins légitime dans le cas des noyaux, la nature des teractions entre nucléons étant très différente de celles entre élec-rons. Les résultats qu'elle a permis d'obtenir constituent néanmoins ne justification *a posteriori*.

Si l'on suppose que les nucléons sont soumis seulement à un champ ntral, ils sont chacun des états de la forme :

$$\varphi_{nlm_lm_s\tau} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)\eta(m_s)\zeta(\tau)$$

ı $R_{nl}$ est une fonction radiale ayant $n$ nœuds (en excluant l'origine). $_l^m$ est une harmonique sphérique. $\eta$ et $\zeta$ sont les fonctions de spin et spin isotopique. La fonction d'onde totale doit être antisymétrique r rapport à tous les nucléons.

L'énergie de chaque nucléon dépendrait ainsi seulement de $n$ et $l$. a dégénérescence d'un niveau $n$, $l$ est $4(2l + 1)$.

L'ordre de ces niveaux est assez peu sensible à la forme précise du tentiel choisi. Pour une même valeur de $n$, l'énergie est fonction oi-sante de $l$.

Pour lever la dégénérescence des états ainsi obtenus, il est nécessaire introduire d'autres interactions ; elles ne sont en effet décrites que de çon très insuffisante par le potentiel $V(r)$. Jensen et Mayer (19) ont oposé une méthode pour déterminer l'ordre des niveaux d'énergie.

Ces auteurs ont admis que chaque nucléon est soumis, en plus du potentiel V($r$), à un fort couplage spin-orbite, tel que $- a\vec{l}.\vec{s}$. On suppose que l'état dont le $j$ est le plus élevé $\left(j = l + \frac{1}{2}\right)$ est le plus bas.

Le quantum orbital $l$ de chaque nucléon ne doit plus être considéré maintenant comme un bon nombre quantique puisque $\vec{l}$ ne commute plus avec l'hamiltonien. Par contre, $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ commute avec l'hamiltonien et $j$ est un bon nombre quantique. Ainsi l'hypothèse de Jensen et Mayer revient à admettre un couplage $jj$, au lieu d'un couplage de Russel-Saunders. En dépit du succès qu'a obtenu cette hypothèse, elle semble assez difficile à justifier théoriquement.

Il a été nécessaire d'introduire une troisième hypothèse pour tenir compte de l'interaction des nucléons : on suppose que lorsque le nombre des protons ou neutrons de même $l$ et $j$ est pair, leur moment angulaire total est nul, et si ce nombre est impair, il est égal à $j$.

2. Cas de $N^{14}$. — Le noyau $N^{14}$ ayant sept protons et sept neutrons les protons seraient, suivant le modèle des couches, dans les états suivants :

$$(1s_{1/2})^2 \qquad (1p_{3/2})^4 \qquad (1p_{1/2})^1.$$

Les exposants désignent le nombre de protons dans les états correspondants. La configuration des neutrons serait la même.

L'ensemble des protons $1s_{1/2}$ d'une part et des protons $1p_{3/2}$ d'autre part, possède des moments angulaires nuls. Il reste seulement 1 proton $1p_{1/2}$ non apparié, donnant un moment angulaire 1/2. Il en est de même pour les neutrons dont le moment angulaire total est 1/2. Le spin total I du noyau est obtenu en composant les moments angulaires de valeur 1/2, des deux nucléons non appariés ; il peut ainsi prendre les valeurs 0 et 1. Le singlet est antisymétrique et le triplet est symétrique.

C'est seulement pour les noyaux impair-impair que le modèle des couches ne prédit pas de valeur pour le spin du noyau. Cependant, par analogie avec le deutéron, si nous admettons que la fonction de spin isotopique du neutron et du proton non appariés est un singlet, donc antisymétrique, nous sommes conduits à choisir une fonction d'espace et de spin qui soit symétrique pour satisfaire au principe de Pauli, donc le triplet, donnant un spin 1 au noyau $N^{14}$, en accord avec l'expérience.

3. Moment dipolaire magnétique de $N^{14}$. — L'étude du moment dipolaire magnétique de $N^{14}$ est intéressante parce qu'elle montre que bien que le modèle des couches soit probablement une approximation assez grossière, cette théorie semble cependant assez satisfaisante dans le cas de $N^{14}$.

Le calcul du moment dipolaire magnétique $\mu$ à l'aide de la fonction d'onde que nous avons définie précédemment donne en effet une valeur de $\mu$ égale à 0,38 magnéton nucléaire, assez voisine de la valeur observée 0,40.

Ce résultat est d'autant plus significatif que $N^{14}$ étant un noyau impair-impair son moment dipolaire magnétique n'est pas perturbé, en première approximation, par des termes d'échange, mal connus, qui compliquent l'évaluation des moments magnétiques des autres noyaux.

***Moment quadrupolaire de*** $N^{14}$. — 1. MOMENT QUADRUPOLAIRE DE $N^{14}$ SUIVANT LE MODÈLE DES COUCHES, SANS PERTURBATION. — Nous avons rappelé, au chapitre premier, que le moment quadrupolaire Q d'un noyau est défini comme étant la valeur moyenne de :

$$\sum_{\alpha} r_{\alpha}(3\cos^2\theta_{\alpha} - 1).$$

$\alpha$ désigne les protons du noyau. La moyenne est prise lorsque le noyau est dans un état de quantum magnétique $k$ maximum, c'est-à-dire pour $k = I$.

Les deux protons $1s_{1/2}$ d'une part et les quatre protons $1p_{3/2}$ d'autre part, ont une contribution nulle au moment quadrupolaire, puisque ces systèmes ont une symétrie sphérique.

Le moment quadrupolaire de $N^{14}$ serait dû seulement au proton $1p_{1/2}$ donc nul, puisque nous avons constaté qu'il faut $j > 1/2$ pour qu'un état possède un moment quadrupolaire.

Le modèle des couches prédisant une valeur nulle pour le moment quadrupolaire de $N^{14}$, il est nécessaire d'introduire une perturbation de la structure que nous avons considérée. Cependant, le modèle des couches prédisant une valeur assez satisfaisante pour le moment dipolaire magnétique, nous pouvons supposer que cette perturbation est assez petite.

2. LE MODÈLE DE RAINWATER. — Lorsque le modèle des couches prédit l'existence de protons de quantum $j$ plus grand que 1/2 et non appariés, on trouve un moment quadrupolaire théorique différent de zéro. Les valeurs ainsi obtenues sont souvent du même ordre que celles observées, mais une telle théorie ne permet pas de justifier les valeurs très grandes des moments quadrupolaires de certains noyaux lourds. Rainwater (23) a attribué ce fait à une perturbation de l'ensemble des protons internes, sous l'action des nucléons qui sont dans des états non sphériques.

Dans le cas de $N^{14}$, une telle distorsion de l'ensemble des protons $(1s_{1/2})^2$ $(1p_{3/2})^4$ conduirait à un moment quadrupolaire beaucoup plus grand que celui que nous proposons.

3. Perturbation des nucléons non appariés. — Nous supposeron que l'ensemble des nucléons des couches internes possède une symétri sphérique, ou que sa distorsion est négligeable. Il est possible qu'un telle hypothèse soit plus valable que les hypothèses du modèle des cou ches qui montrent l'existence d'une telle symétrie.

Pour que $N^{14}$ puisse avoir un quadrupôle, il est nécessaire alor d'admettre que le proton non apparié n'est pas simplement dan l'état $1p_{1/2}$. Cette hypothèse est légitime si l'on remarque que par suit de l'interaction tensorielle avec le neutron, $j$ n'est pas véritablemen un bon nombre quantique. Cette interaction serait d'autant plus impor tante que ces deux nucléons sont dans le même état orbital. Ceci n'es pas véritablement contraire à la théorie de Jensen et Mayer. Suivan celle ci, en effet, l'interaction spin orbite serait croissante avec $l$, don peu considérable pour un état $p$.

$j$ n'étant plus considéré comme rigoureusement un bon nombr quantique, l'état $1p_{1/2}$ du proton se trouve combiné avec l'état $1p_{3/2}$. E supposant que les interactions sont indépendantes de la charge, l neutron non apparié est dans le même état perturbé.

La fonction d'onde $\psi_1^k$ de ces deux nucléons peut être obtenue e combinant les configurations obtenues à partir des états $1p_{1/2}$ et $1p_{3}$ qui satisfont aux conditions suivantes :

— en supposant encore que la fonction de spin isotopique est anti symétrique, nous ne devons considérer que des configurations symé triques,

— ces configurations doivent posséder un moment angulaire éga à 1 pour que le spin du noyau soit en accord avec l'expérience.

A l'aide des coefficients de Wigner, nous obtenons la fonctio d'onde $\psi_1^k$ suivante pour $k = 1$.

$$\psi'_1 = ap_{1/2}^{1/2}p_{1/2}^{1/2} + b\left[\sqrt{\frac{3}{8}}(p_{3/2}^{3/2}p_{1/2}^{-1/2} + p_{1/2}^{-1/2}p_{3/2}^{3/2}) - \sqrt{\frac{1}{8}}(p_{1/2}^{1/2}p_{1/2}^{1/2} + p_{1/2}^{1/2}p_{3/2}^{1/2})\right.$$

$$\left. + c\left[\sqrt{\frac{3}{10}}p_{3/2}^{3/2}p_{3/2}^{-1/2} - \frac{1}{\sqrt{5}}p_{3/2}^{1/2}p_{3/2}^{1/2} + \sqrt{\frac{3}{10}}p_{3/2}^{-1/2}p_{3/2}^{3/2}\right].$$

Cette fonction $\psi_1$ est normalisée si $a^2 + b^2 + c^2 = 1$. Il ne nous est pa possible de calculer les paramètres $b$ et $c$, mais nous voyons que cett fonction d'onde conduirait, pour de petites valeurs de ces paramètres au moment quadrupolaire très petit que nous proposons, puisque le termes :

$$< p_{1/2}^{\mu} \mid (3\cos^2\theta - 1) \mid p_{3/2}^{\mu} > \quad \text{et} \quad < p_{3/2}^{\mu} \mid (3\cos^2\theta - 1) \mid p_{3/2}^{\mu} >$$

sont différents de zéro.

Nous arrivons ainsi à une conclusion analogue à celle qu'apport l'étude du quadrupôle du deutéron : l'existence de l'interaction ten sorielle entre un neutron et un proton suffit à expliquer l'existenc d'un quadrupôle pour ces deux noyaux.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) BARNETT et COULSON. — *Trans. Roy. Soc.*, 1951, **243** A, 221.
(2) BASSOMPIERRE. — *C. R.*, 1954, **239**, 1298.
(3) BASSOMPIERRE. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 614.
(4) BASSOMPIERRE. — *C. R.*, 1955, **240**, 285.
(5) BOYS. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, **200** A, 542.
(6) BRENNAN et MULLIGAN. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1635.
(7) CASIMIR. — *On the interaction between atomic nuclei and electrons* (Haarlem, 1936).
(8) COULSON et DUNCANSON. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1942, **281** A, 378.
(9) DADIEU. — *Naturwiss.*, 1930, **18**, 895.
(10) DEHMELT. — *Zeit. f. Phys.*, 1951, **130**, 356.
(11) DUNCANSON et COULSON. — *Proc. Roy. Soc. Edim.*, 1944, **62**, 37.
(12) FELD et LAMB. — *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 15.
(13) HARRIS et KELKANOFF. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 585.
(14) HERZBERG. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 847.
(15) KOOPMANS. — *Physica*, 1933, **1**, 104.
(16) KOPINECK. — *Zeit. Naturforsch.*, 1950, **5***a*, 420 ; 1951, **6***a*, 177 ; 1952. **7***a*, 785.
(17) KOTANI. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1940, **22**.
(18) KUSCH, HUSTRULID et TATE. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 840.
(19) MAYER. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1766.
(20) MAYOT. — *Ann. Astrophys.*, 1950, **13**, 282.
(21) MULLIGAN. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1635.
(22) PENNEY et SUTHERLAND. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1936, **156**, 654.
(23) RAINWATER. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 432.
(24) ROOTHAAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 69.
(25) ROOTHAAN. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1445.
(26) SCHMIDT. — *Naturwiss.*, 1940, **28**, 565.
(27) SCHÜLER et SCHMIDT. — *Zeit. für Phys.*, 1935, **94**, 457.
(28) SIMMON, ANDERSON et GORDY. — *Phys. Rev.*, 1951, **77**, 77.
(29) TOWNES et DAILEY. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 782.

# DISPERSION ULTRAHERTZIENNE ET LIAISON HYDROGÈNE DANS QUELQUES ALCOOLS

Par P.-C. BROT [1]

## SOMMAIRE



[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 27 juin 1956 devant la commission d'examen.

## INTRODUCTION

Tandis que les halogénures d'alkyl liquides montrent un domaine de dispersion diélectrique unique, comme le prévoit la théorie simple de l'orientation dipolaire selon Debye, les alcools ont un comportement beaucoup plus compliqué. Ils présentent également un domaine du type Debye, d'assez grande amplitude, mais ce domaine est suivi à plus haute fréquence d'une région de dispersion et d'absorption qui n'a pas encore été complètement étudiée jusqu'ici. Pour les premiers termes de la série des alcools cette « dispersion » secondaire se trouve à des fréquences qu'il est techniquement malaisé d'atteindre (longueurs d'onde millimétriques). C'est pourquoi nous avons fait porter le présent travail sur six alcools à chaîne moyenne (1-hexanol-*n* à 1-décanol-*n*, 1-dodécanol-*n*) pour lesquels la dispersion secondaire est située à des fréquences plus accessibles (longueurs d'onde décimétriques et centimétriques).

Un autre trait particulier des alcools est qu'ils présentent une polarisation statique beaucoup plus grande que ne le ferait prévoir la valeur de leur moment électrique moléculaire.

Pour interpréter ce comportement spécial des alcools nous avons pensé, à la suite de MM. Bauer et Magat qu'il fallait faire appel à leur structure intermoléculaire, qui est elle aussi très particulière : on sait en effet qu'ils sont associés par liaison hydrogène en édifices microcristallins labiles.

C'est dans cette perspective que nous avons envisagé l'interprétation physico-chimique de nos résultats expérimentaux. Il s'est avéré d'ailleurs au cours de ce travail que la mesure des propriétés diélectriques constituait pour la connaissance de la liaison hydrogène en général, un moyen d'étude précieux : nous avons pu calculer en effet le degré d'association moyen aux différentes températures, ainsi que la valeur de l'énergie de liaison H dans les alcools étudiés ; il nous a également été possible d'atteindre la cinétique de l'équilibre dynamique de l'association.

## CHAPITRE PREMIER

### Technique de mesures.

**Généralités.** — La mesure des constantes diélectriques complexes dans l'ultrahertzien a fait l'objet de nombreux travaux, et les méthodes proposées sont presque aussi nombreuses (On en peut trouver une vue d'ensemble dans un article de R. Freymann et coll. (27) ainsi que dans les livres récents de Smyth (98) et de von Hippel (45)). La diversité même de ces méthodes montre qu'aucune n'est parfaitement satisfaisante (la précision réellement atteinte ne dépasse pas 1/2 p. 100).

Aucune n'est d'ailleurs d'application générale, car, en pratique, il est impossible de mesurer par une même méthode des constantes diélectriques comprises entre 1 et 100 (sans même parler des ferro-électriques) et des angles de pertes compris entre 0 et 1. De plus, chaque expérimentateur peut être amené à tenir plus particulièrement compte de l'un des éléments du choix : précision absolue ou sur $\varepsilon'$ ou sur $\varepsilon''$, rapidité de la mesure, quantité d'échantillons nécessaires, etc... Toutes les méthodes ont donc chacune leur domaine d'applicabilité propre, dans les limites de précision indiquées. Notons d'ailleurs que les plus rigoureuses mathématiquement ne sont pas toujours les plus précises dans la pratique.

Dans l'ultrahertzien, les impédances ne sont plus localisées comme dans les circuits basse fréquence, et il est plus commode de raisonner sur les champs électriques et magnétiques que sur les tensions et les intensités. L'échantillon diélectrique peut être soumis au champ électrique HF de différentes manières, et on peut classer les différentes méthodes possibles en trois catégories suivant le milieu où se trouve l'échantillon : mesures en cavité, mesures en guide d'onde par réflexion ou par transmission, mesures en propagation libre.

Nous décrirons dans les trois chapitres qui suivent les méthodes utilisées dans le présent travail. Il s'agit à $\lambda = 9$ cm d'une méthode de résonance en cavité, à $\lambda = 3,17$ cm d'une méthode classique de mesure d'impédance en guide d'onde, et enfin à $\lambda = 1,18$ cm d'une méthode de réflexion interférométrique également en guide d'onde. C'est aussi à l'aide de cette dernière méthode que nous avons effectué à 3,17 et 1,18 cm quelques mesures d'absorption de solutions d'heptanol dans l'heptane.

Le contrôle de température était obtenu par une chemise à circulation de liquide entourant la cellule de mesure. Un thermostat de 10 litres, comportant un thermomètre à contact commandant des résistances chauffantes, assurait à 1/2° près la constance de la température du liquide en circulation. Pour les températures supérieures aux températures

ambiantes, ce liquide était de l'eau. Pour les basses températures, nous avons utilisé de l'acétone qui, à la sortie de la chemise de la cellule, avant retour au thermostat, passait par un serpentin plongé dans une source froide (Dewar contenant un mélange acétone-carboglace); toute formation de rosée ou de givre à l'intérieur de l'appareillage de mesure (cavités, guide d'onde) était évitée par une insufflation continue d'air préalablement desséché dans un piège à air liquide.

Nos mesures ont porté sur des échantillons d'alcool commerciaux purifiés et desséchés au laboratoire. L'hexanol, l'heptanol, l'octanol et le décanol étaient des produits Eastman-Kodak, le nonanol avait été préparé par la maison Merka, le dodécanol provenait de la firme Light and Co. Nous avons fait subir à tous ces produits une ou deux distillations sur une petite quantité de sodium métallique filé. Seul le cœur de chaque distillat était prélevé et était ensuite conservé sur actigel en flacon hermétiquement bouché.

**Mesures à la longueur d'onde de 9 cm.** — Notre méthode utilise une cavité cylindrique résonnant suivant le mode $E_{010}$. L'échantillon diélectrique est enfermé dans un capillaire de verre dont le diamètre est de l'ordre du millimètre. Lorsqu'on introduit ce tube suivant l'axe de la cavité, on observe un abaissement de la fréquence de résonance de celle-ci, tandis que son facteur de surtension Q diminue également si le diélectrique présente des pertes.

Jackson et coll. (47) (48), ainsi que Powles et Dunsmuir (24) ont donné un calcul de $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ à partir du glissement de la fréquence de résonance et de l'abaissement du facteur de surtension. Si le diamètre $2c$ du diélectrique est petit par rapport au diamètre $2a$ de la cavité $\left(\frac{c}{a} \leqslant 1/50\right)$, les formules obtenues se réduisent à :

$$\varepsilon' = 1 + 0{,}538 \frac{a^2}{c^2} \frac{df}{f_0} .$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2}\, 0{,}538 \frac{a^2}{c^2} \left[\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}\right].$$

Dans ces formules $f_0$ et $Q_1$ sont respectivement la fréquence de résonance et le facteur de surtension de la cavité contenant le capillaire vide, $f_0 - df$ et $Q_2$ représentent les mêmes quantités lorsque le capillaire est rempli du diélectrique étudié.

La méthode présente cependant l'inconvénient technique suivant : les sources utilisées (klystrons) ne fonctionnent que dans des plages de fréquence assez étroites, et à l'intérieur de ces plages le niveau de sortie n'est pas constant. Ceci a amené Bruma (9) (10) à mettre au point une méthode de mesure à fréquence fixe. Le glissement de fréquence provoqué par l'introduction du diélectrique de constante $\varepsilon'$ y est compensé par le déplacement d'une paroi de la cavité, obtenu à l'aide d'un

piston annulaire axial (fig. 1). Le déplacement du piston qui ramène la résonance à la fréquence initiale est proportionnel à un facteur de correction près, à $\varepsilon' - 1$.

Nous avons utilisé une cavité dessinée par Bruma, mais n'avons pas utilisé sa méthode de zéro car lors des mesures à basse température, le dispositif d'entraînement du piston, à l'extérieur de la cavité, se bloquait à cause du givre provenant de l'humidité atmosphérique.

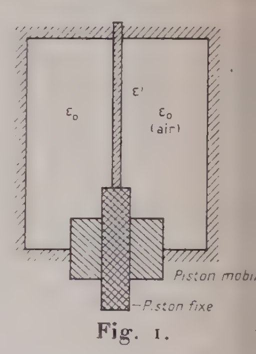


Fig. 1.

Nous avons alors eu recours à la mesure directe du glissement de fréquence et des facteurs de surtension à l'intérieur de la plage de fréquence du klystron. Pour rendre la méthode applicable pratiquement, nous avons dû remplir les deux conditions préalables suivantes, qui sont essentielles :

1) Le générateur (klystron KR 117), modulé en fréquence, attaque la cavité à amplitude constante dans toute la plage de fréquence utile. Ceci a été obtenu, comme l'a fait Bruma, en montant, en parallèle sur la ligne d'alimentation de la cavité de mesure, un système résonnant à faible Q dont la fréquence de résonance était amenée au centre du « mode » (plage de fonctionnement) du klystron. Ce système résonnant était constitué par une seconde cavité $E_{101}$ accordable, fortement couplée à un atténuateur résistif. On obtient ainsi l'écrêtage du mode du klystron, et on dispose alors d'un *palier de puissance* autour de la fréquence centrale.

2) L'ensemble récepteur (cristal détecteur à la sortie de la cavité de mesure, suivi de l'un des deux amplificateurs d'un oscillographe bi-courbe à commutateur électronique) travaille à niveau d'entrée constant, quelle que soit la charge de la cavité, compensant ainsi les écarts éventuels de quadraticité du cristal ou de linéarité de l'amplification. Nous avons pour cela monté en série sur la ligne d'entrée de la cavité de mesure un atténuateur de cut-off réglable.

Les pointés de fréquence sont donnés par le pip d'absorption d'une cavité ondemètre H à facteur de surtension très élevé (« écho-box » de radar) couplée faiblement à la sortie du klystron. Une partie de la puissance est prélevée sur la ligne principale après l'écrêtage, et est appliquée après détection par cristal au deuxième amplificateur de l'oscillographe bi-courbe. Les différentes lignes d'alimentation sont constituées par des câbles coaxiaux souples ; un adaptateur d'impédance à « stubs » et des atténuateurs de découplage de 10 db complètent l'ensemble (fig. 2). Les cristaux détecteurs sont du type 1-N-21.

La figure 3 donne le schéma de principe du rack électronique qui comprend les alimentations stabilisées du klystron, son dispositif de

modulation de fréquence, les deux amplificateurs de l'oscillographe et leur commutateur électronique.

La mesure s'effectue de la manière suivante : sur l'oscillographe apparaissent simultanément le mode écrêté du klystron avec son pointé

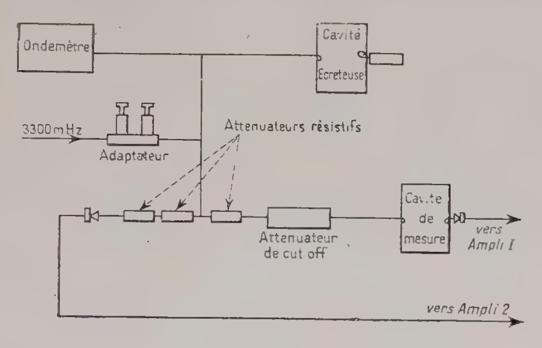



Fig. 2.

de fréquence, et la courbe de résonance de la cavité de mesure. En déplaçant le pointé de fréquence sur les courbes on lit sur l'ondemètre la fréquence de résonance et la largeur de bande de la cavité de mesure contenant le capillaire vide d'une part, et le capillaire chargé de l'échantillon d'autre part. $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ se calculent à l'aide des formules

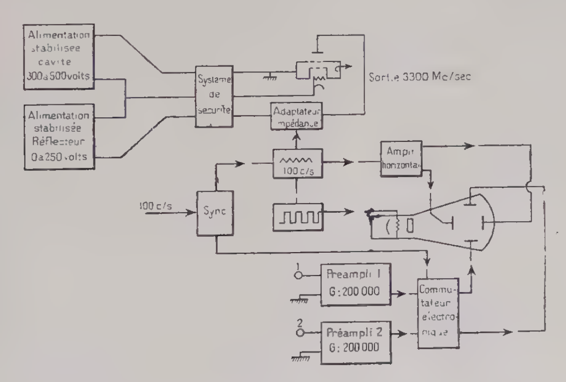



Fig. 3.

données plus haut, la quantité $\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}$ étant égale à $\frac{\Delta f_2 - \Delta f_1}{f_0}$, $\Delta f_1$ et $\Delta f_2$ étant les largeurs de bande correspondantes ; la quantité $0{,}538 \frac{a^2}{c^2}$ peut être calculée directement, ou bien, pour un capillaire donné, être obte-

nue expérimentalement à l'aide de diélectriques étalons ($C_6H_6$, $CS_2$). Finalement, la précision obtenue est de l'ordre de 1 p. 100 sur $\varepsilon'$, 2 à 3 p. 100 sur $\varepsilon''$. Avant chaque série de mesures, nous ajustions, à l'aide du piston mobile, la fréquence de résonance de la cavité en fonction du capillaire et de la gamme de température utilisés (une variation de température importante provoquait en effet, par dilatation, un changement de la fréquence de résonance de la cavité).

**Mesures à la longueur d'onde de 3,17 cm.** — A $\lambda = 3{,}17$ cm les dimensions des cavités résonnantes devenant exagérément réduites, une mesure en guide d'onde s'impose. Nous avons eu recours à la méthode donnée en 1946 par Roberts et von Hippel (71). Cette méthode est bien connue et nous n'insisterons pas sur le développement des calculs qu'elle implique. Rappelons seulement qu'elle est basée sur la mesure de l'impédance d'entrée (phase électrique et taux d'onde stationnaire) d'une section de guide d'onde court-circuitée remplie de l'échantillon diélectrique.

Nous effectuions cette mesure à l'aide d'un impédancemètre du type classique (chariot portant une sonde se déplaçant sur un guide d'onde à fente) qui nous permettait de repérer à 1/100 de millimètre près la position du système d'onde stationnaire créé par la section diélectrique, et d'en mesurer le taux.

En amont de cet impédancemètre la ligne de mesure en guide d'onde comportait une cavité ondemètre et des atténuateurs de découplage. Un klystron anglais CV 129 l'alimentait par l'intermédiaire d'un court câble coaxial. L'impédancemètre était muni d'un cristal détecteur 1-N-23 relié à un voltmètre à lampes ; nous avons, avant les mesures, étalonné cet ensemble pour corriger un léger écart de quadraticité du cristal.

Le calcul de $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ nécessite la résolution d'une équation transcendante de la forme :

$$\frac{\text{th}\, Te^{j\tau}}{Te^{j\tau}} = Ce^{j\zeta}.$$

Pour ce faire, nous avons utilisé concurremment l'abaque du M. I. T. (62) et l'abaque de la Faculté des Sciences de Rennes (57).

**Mesures à la longueur d'onde de 1,18 cm.** — La principale source d'erreur dans la méthode de Roberts et von Hippel réside dans la mesure de la phase électrique devant l'échantillon.

Cette mesure devient d'autant moins précise que diminuent, avec la longueur d'onde, les dimensions géométriques de l'appareillage. C'est pourquoi nous avons développé, pour les mesures à 1,18 cm, une méthode rendant inutile la détermination de la phase électrique. Cette méthode est applicable aux liquides à pertes faibles ou moyennes, tels

que les alcools étudiés. Elle repose uniquement sur l'étude du taux d'onde stationnaire créé par une section de guide d'onde court-circuitée remplie de l'échantillon diélectrique, lorsqu'on fait varier la longueur de cette section à l'aide d'un piston mobile de court-circuit. Des méthodes assez analogues ont été employées antérieurement par Crouch (15), puis Poley (68).

Le guide d'onde utilisé est un guide rectangulaire opérant suivant le mode $H_{01}$.

Si $\gamma = \alpha + j\beta$ est la constante de propagation dans la section terminale remplie de diélectrique, l'impédance d'entrée réduite [1] de cette section est :

$$Z = \frac{2\pi j}{\lambda_a} \frac{\text{th}\, \gamma d}{\gamma}$$

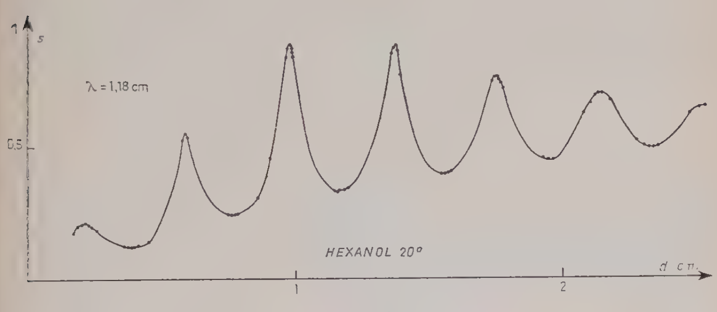



Fig. 4.

($\lambda_a$ étant la longueur d'onde dans le guide plein d'air, $d$ la longueur de la section diélectrique).

Devant la section diélectrique le coefficient de réflexion $r$ (rapport de l'amplitude réfléchie à l'amplitude incidente) est égal à $\left|\frac{1 - Z}{1 + Z}\right|$ et le taux d'onde stationnaire (rapport de l'amplitude du champ électrique en un minimum du système d'onde stationnaire à l'amplitude en un maximum) est :

$$s = \frac{1 - r}{1 + r} \qquad 0 \leqslant s \leqslant 1,$$

s est donc une fonction transcendante de $d$ qui présente une série de maxima et de minima. Si $\alpha \neq 0$, $s$ tend vers une limite pour $d$ infini. Les minima successifs croissent avec $d$, tandis que les maxima croissent d'abord et décroissent ensuite. La figure 4 représente une courbe $s = f(d)$ relevée expérimentalement pour l'hexanol à 20° C.

[1] C'est-à-dire rapportée à l'impédance caractéristique du guide plein d'air.

Crouch (15) a montré que la différence entre deux longueurs réson-nantes successives de diélectrique (entre deux maxima de $s$ successifs) est très sensiblement égale à $\frac{\lambda_d}{2} = \frac{\pi}{\beta}$, $\lambda_d$ étant la longueur d'onde dans la section de guide remplie de diélectrique. Ceci permet de calculer $\beta$ lorsque l'on a tracé expérimentalement la courbe $s = f(d)$ ; il suffit d'ailleurs de relever quelques points de cette courbe autour de ses maxima successifs.

Notre méthode permet d'obtenir l'atténuation de la manière suivante : en posant $\frac{\alpha}{\beta} = t$, on a :

$$Z = \frac{\lambda_d}{\lambda_a} \frac{\text{th } \gamma d}{1 - jt}.$$

On peut alors envisager deux séries de cas particuliers.

1) Si $d = n\frac{\lambda d}{2}$ ($n$ entier), c'est-à-dire pour des longueurs de diélec-triques non résonnantes, on a immédiatement :

$$\text{th } \gamma d = \text{th } (\alpha + j\beta)d = \text{th } \alpha d$$

d'où :

$$Z = \frac{\sigma}{1 - jt}$$

en posant :

$$\sigma = \frac{\lambda d}{\lambda a} \text{th } \alpha d. \qquad (1)$$

Le coefficient de réflexion de la section diélectrique s'écrit alors :

$$r = \left| \frac{1 - \sigma - jt}{1 + \sigma - jt} \right|$$

et s'exprime aussi en fonction du taux d'onde stationnaire :

$$r = \frac{1 - s}{1 + s}.$$

En identifiant ces deux expressions, on trouve :

$$s(1 + \sigma^2 + t^2) = \sigma(1 + s^2).$$

Si les pertes du diélectrique ne sont pas trop considérables ($t = \frac{\alpha}{\beta}$ petit) et pour des valeurs de $n$ pas trop élevées, on obtient pour $\sigma$ la valeur approchée suivante :

$$\sigma \doteq s\left(1 + t^2 - \frac{1}{4}s^4 + \frac{s^6}{16} + \ldots\right)$$

les termes correctifs sont d'ailleurs souvent négligeables.

2) Si $d = d' = (2k + 1)\frac{\lambda d}{4}$ ($k$ entier) le calcul est analogue, mais $\text{th } \gamma d' = \frac{1}{\text{th } \alpha d'}$, et :

$$\frac{1}{Z'} = \frac{\lambda_a}{\lambda_d}(1 - jt) \text{ th } \alpha d'$$

et on a alors :

$$r' = \left| \frac{1 - Z'}{1 + Z'} \right| = \left| \frac{1 - \frac{1}{Z'}}{1 + \frac{1}{Z'}} \right| = \left| \frac{1 - \sigma' + jt\sigma'}{1 + \sigma' - jt\sigma'} \right| ,$$

en posant :

$$\sigma' = \frac{\lambda_a}{\lambda_d} \text{ th } \alpha d'. \qquad (2)$$

En identifiant avec $r' = \frac{1 - s'}{1 + s'}$, on obtient :

$$s'(1 + \sigma'^2 + \sigma'^2 t^2) = \sigma'(1 + s'^2).$$

Si le taux d'onde stationnaire $s'$ est donné, cette équation donne deux racines possibles pour $\sigma'$ : l'une correspond à $k < k_{max}$, l'autre à $k > k_{max}$, $k_{max}$ étant la valeur de $k$ pour laquelle $s'$ est maximum.

Si on a choisi $k$ assez petit de telle sorte que $k < k_{max}$, la racine $\sigma$ qui convient peut se mettre sous la forme :

$$\sigma' = s'(1 - \frac{1}{4} s'^4 + \frac{1}{16} s'^6 + \ldots).$$

On obtient ainsi $\alpha$ par l'intermédiaire de $\sigma$ (équation 1) ou de $\sigma'$ (équation 2), ce qui permet un contrôle mutuel de la valeur obtenue.

Si l'on a pris soin de choisir $d = 2d'$ (longueur non résonnante double de la longueur résonnante) le calcul de $\alpha$ est rendu plus commode, et l'on obtient :

$$\text{th}^2\, \alpha d' = \frac{\sigma\sigma'}{2 - \sigma\sigma'} .$$

D'où l'on tire $\alpha$ à l'aide d'une table de tangentes hyperboliques d'argument réel.

A partir de $\beta$ et $\alpha$ ainsi obtenus, on calcule les constantes $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ de l'échantillon de la manière classique :

$$\varepsilon' = \frac{\beta^2 + h^2 - \alpha^2}{\beta_a^2 + k^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{2\alpha\beta}{\beta_a^2 + k^2}$$

où $\beta_a = \frac{2\pi}{\lambda_a}$ et $k = \frac{\pi}{a}$, $a$ étant la grande dimension de la section du guide.

Notre montage comprenait :

1) Une alimentation stabilisée pour le klystron, qui permettait de plus, pour faciliter les réglages, la modulation en fréquence du klystron à l'aide d'une tension en dent de scie appliquée sur son réflecteur.

2) Monté directement en bout de guide d'onde, un klystron 2-K-50.

3) Des atténuateurs de découplage.

4) Un mesureur de taux d'onde stationnaire du type classique (sonde se déplaçant dans un guide fendu). La position de la sonde était lue au 1/100 de millimètre.

5) La cellule de mesure contenant l'échantillon diélectrique. Celui-c était séparé du reste de la ligne de mesure par une fenêtre de mica. Ur piston plongeur de court-circuit pouvait être déplacé dans le liquide échantillon à l'aide d'une tête micrométrique au 1/100 de millimètre. Ce piston était en aluminium ; il était donc recouvert d'une mince couche d'alumine, ce qui en faisait un piston du type sans contact. Nous avons utilisé aussi un piston finement perforé qui permettait la congélation de l'échantillon dans la cellule sans formation de soufflures appréciables Le contrôle de température était obtenu, comme il a été dit, par une chemise entourant la cellule ; la section de guide d'onde se trouvan entre celle-ci et le mesureur d'onde stationnaire constituait un radia teur à ailettes qui permettait la localisation du gradient de températur dans une zone étroite et bien déterminée.

6) Un cristal 1-N-26 effectuant la détection de l'énergie électromagné tique échantillonnée par la sonde du mesureur d'onde stationnaire.

7) Un microampèremètre sensible pour mesurer les courants déli vrés par ce cristal.

Dans la détermination du taux d'onde stationnaire produit pa l'échantillon, nous avons soustrait les pertes de conductivité des paroi du guide. Avant les mesures nous avons étalonné l'ensemble cristal détecteur-microampèremètre. Cet étalonnage était nécessité par le fa que le cristal avait une courbe de réponse imparfaitement quadratique La précision globale atteinte est de l'ordre de 1/2 p. 100 sur $\varepsilon'$, 2 p. 10 sur $\varepsilon''$.

Signalons que pour mesurer la constante diélectrique des alcools l'état solide, nous avons dû recourir à la mesure de la phase électriqu devant l'échantillon.

## CHAPITRE II

## Les résultats des mesures et leur analyse.

**Résultats expérimentaux.** — Les figures 5 à 10 représentent $\varepsilon'$ et en fonction de la température aux longueurs d'onde de nos mesur (9 cm, 3,17 cm et 1,18 cm) pour les six alcools étudiés.

Elles montrent que :

1) A fréquence et température données $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ croissent quand décr le nombre d'atomes de carbone de l'alcool.

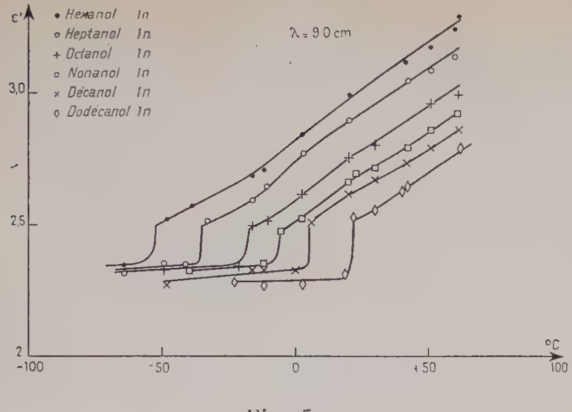



Fig. 5.

2) Pour chaque alcool à l'état liquide, ε′ et ε″ croissent à la fois avec la température et avec la longueur d'onde.

3) Dans le solide, les pertes diélectriques sont nulles, sauf à quelques degrés en dessous du point de fusion.

4) Au point de fusion de chaque alcool, ε* présente une discontinuité

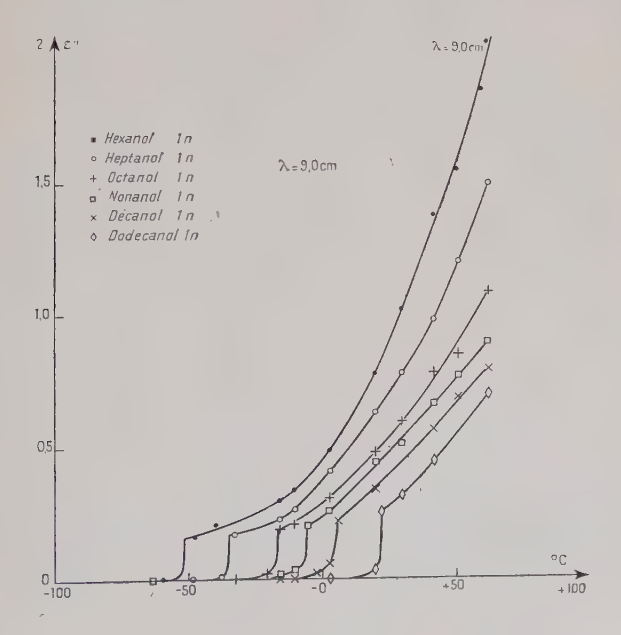



Fig. 6.

nette. La permittivité ε′ saute au point de fusion d'une valeur comprise dans le solide entre 2,25 et 2,40 à une valeur nettement supérieure dans chaque cas, tandis qu'apparaissent des pertes notables.

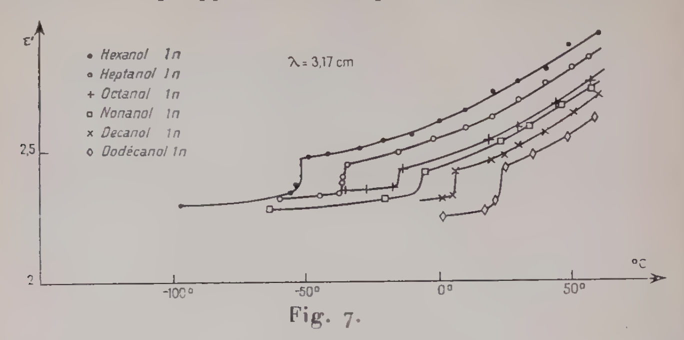



Fig. 7.

En ce qui concerne l'état solide, les valeurs de ε′ obtenues à basse température sont en bon accord avec celles mesurées par des auteurs antérieurs (8) à des fréquences plus basses. Elles montrent que dans les alcools étudiés ici il n'y a pas de dispersion diélectrique aux températures inférieures au point de fusion ([1]). Pourtant à quelques degrés

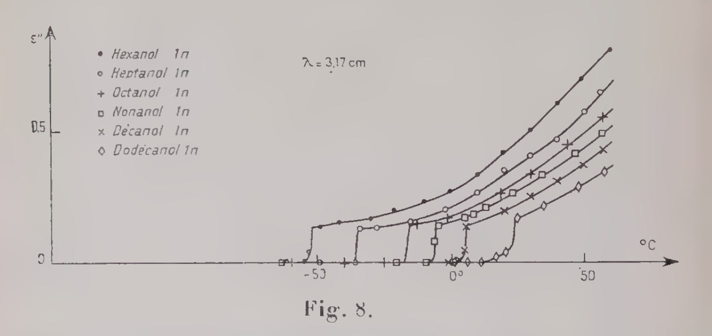



Fig. 8.

au-dessous de celui-ci, l'augmentation légère de ε* avec la température semble indiquer une prérotation de certains groupements polaires dans le cristal avant la fusion. Nous ne tenterons pas d'interpréter plus avant cette dispersion pour les raisons suivantes :

— la gamme de fréquences des mesures disponibles est trop étroite et il n'existe que très peu de mesures aux fréquences inférieures ;

— le contrôle de température (± 1/2°) (et la précision absolue des mesures) n'est pas suffisant pour une analyse précise de petites variations de ε* ;

([1]) Sauf à très basse fréquence (19).

— enfin et surtout, on peut craindre que des soufflures et des inhomogénéités aient pu prendre naissance au sein des échantillons au cours de leur congélation, et faussent les valeurs obtenues, malgré que nous nous soyons efforcés de congeler nos échantillons de façon lente et progressive.

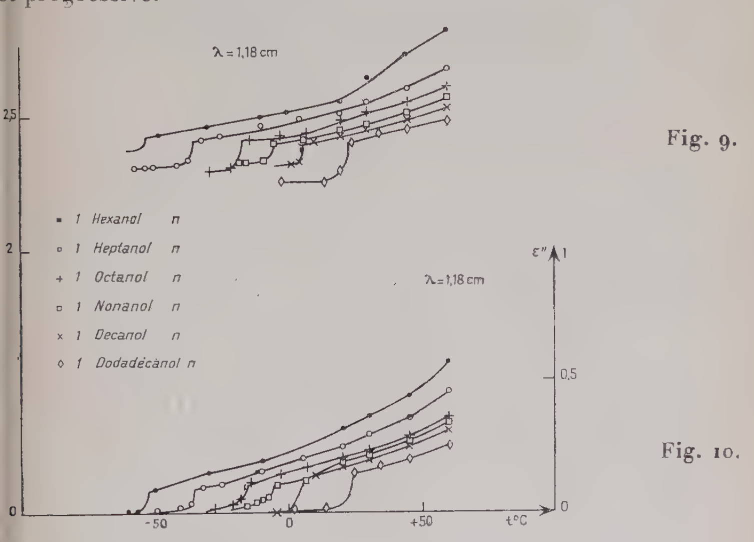



Fig. 9.

Fig. 10.

Nous nous bornerons donc dans ce qui suit à analyser et à interpréter les dispersions des alcools étudiés à l'état liquide seulement.

**Alcools liquides. Séparation de la dispersion en domaines distincts.** — La croissance rapide de $\varepsilon^*$ avec T et $\lambda$, sensible surtout pour l'hexanol et l'heptanol (fig. 5 à 10) est due en partie à l'influence d'un domaine de dispersion de grande amplitude situé aux longueurs d'ondes supérieures. Ce domaine est connu depuis les travaux de Girard et Abadie (30) (31) (32) et a été étudié depuis par de nombreux auteurs.

Il recouvre partiellement la dispersion ultrahertzienne des alcools, qui nous intéresse plus particulièrement ici. Il faut donc « analyser » la dispersion, c'est-a-dire la séparer en domaines distincts, à partir des valeurs expérimentales brutes de $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ de nos mesures et, pour les fréquences inférieures, à partir des mesures de Oppenheim (65), Dalbert (19), Reinisch (70), Lebrun (58).

On sait qu'un domaine de dispersion par relaxation diélectrique à temps de relaxation unique (domaine de Debye) donne naissance à une constante diélectrique complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ qui varie avec la fréquence $\omega/2\pi$ suivant l'équation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - j\omega\tau} \qquad (1)$$

où $\tau = 1/2\pi f_c$, $f_c$ étant la fréquence critique, ou fréquence d'absorption maxima. Elle dépend de la température.

La formule (1) s'écrit aussi :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \frac{\lambda_c^2}{\lambda^2}}, \qquad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \frac{\lambda_c^2}{\lambda^2}} \frac{\lambda_c}{\lambda}$$

avec : $\lambda_c = 2\pi c\tau = \frac{c}{f_c}$

et : $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ ($c$ vitesse de la lumière).

On suppose d'ordinaire que, s'il y a plusieurs processus de relaxation *en parallèle*, les contributions $\varepsilon' - \varepsilon_\infty$ et $\varepsilon''$ provenant de chacun de ces processus s'ajoutent respectivement linéairement (principe de superposition). A la limite, si on est en présence d'une distribution de temps de relaxation $y(\tau)$ telle que :

$$\varepsilon_0 - \varepsilon = \int_0^\infty y(\tau)d\tau$$

on a :

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{y(\tau)d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \int_0^\infty \frac{y(\tau)\omega\tau d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}.$$

***Les représentations graphiques possibles***. — Dans le cas d'un domaine de Debye, la constante diélectrique $\varepsilon'$ et la constante de perte $\varepsilon''$ dépendent de trois paramètres : $\varepsilon_0$, $\varepsilon_\infty$ et $\lambda_c$ (fonctions tous trois de la température). La forme des isothermes $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ en fonction du logarithme de la longueur d'onde de mesure est familière. Elle n'est cependant pas commode pour l'obtention de ces trois paramètres.

Cole et Cole (13) ont proposé en 1941 de représenter un domaine de Debye par le lieu géométrique de $\varepsilon^*$ sur le plan complexe : l'équation (1) montre qu'on obtient un demi-cercle coupant l'axe réel au point $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ aux fréquences « infinies » et au point $\varepsilon' = \varepsilon_0$ aux fréquences « nulles ». Cette représentation est bien connue.

Plus récemment R. H. Cole (12) a employé les deux représentations linéaires suivantes :

$\varepsilon'$ en fonction de $\lambda\varepsilon''$, $\varepsilon'$ en fonction de $\varepsilon''/\lambda$. Les équations (2) peuvent, en effet, se mettre sous la forme :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (1/\lambda_c)(\lambda\varepsilon'')$$
$$\varepsilon' = \varepsilon_0 - \lambda_c(\varepsilon''/\lambda),$$

ce qui montre que l'on obtient des droites dont les pentes et les ordonnées à l'origine donnent les trois paramètres cherchés. En particulier

la longueur d'onde critique est égale à l'inverse de la pente de la première droite ou à la pente de la deuxième (au signe près).

L'intérêt de ces représentations est le suivant : alors que pour des fréquences très supérieures ou très inférieures à la fréquence critique, $\varepsilon''$ tend vers o comme $\exp - |\log \lambda/\lambda_c|$, les quantités $\varepsilon'$, $(\lambda\varepsilon'')$ et $(\varepsilon''/\lambda)$ diffèrent de leurs limites respectives comme $\exp - |\log \lambda^2/\lambda_c^2|$, c'est-à-dire les atteignent beaucoup plus rapidement. C'est ce que montre en effet le tableau I.

TABLEAU I

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | $\infty$ | $\searrow$ | $\lambda \gg \lambda_c$ | $\searrow$ | $\lambda \ll \lambda_c$ | $\searrow$ | o |
| $\varepsilon'$ | $\varepsilon_0$ | $\searrow$ | $\varepsilon_0 - (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\dfrac{\lambda_c^2}{\lambda^2}$ | $\searrow$ | $\varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\dfrac{\lambda^2}{\lambda_c^2}$ | $\searrow$ | $\varepsilon_\infty$ |
| $\lambda\varepsilon''$ | $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\lambda_c$ | $\searrow$ | $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\lambda_c\left(1 - \dfrac{\lambda_c^2}{\lambda^2}\right)$ | $\searrow$ | $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\lambda_c\dfrac{\lambda^2}{\lambda_c^2}$ | $\searrow$ | o |
| $\varepsilon''/\lambda$ | o | $\nearrow$ | $\dfrac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\lambda_c}\dfrac{\lambda_c^2}{\lambda^2}$ | $\nearrow$ | $\dfrac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\lambda_c}\left(1 - \dfrac{\lambda^2}{\lambda_c^2}\right)$ | $\nearrow$ | $\dfrac{\varepsilon^0 - \varepsilon_\infty}{\lambda_c}$ |

Si la dispersion se compose de plusieurs domaines de Debye distincts ils apparaissent donc mieux séparés avec ces représentations que dans un graphique $\varepsilon''$, $\varepsilon'$.

Chaque domaine est représenté par un segment de droite relié au segment représentant le domaine voisin par un arc de raccordement dans la zone où les deux domaines se recouvrent encore partiellement.

On peut obtenir d'ailleurs intégralement le segment de droite qui représenterait l'un des domaines si les autres étaient infiniment éloignés de lui en fréquence, conformément au principe de superposition (ou d'additivité) généralement admis, il suffit pour cela de soustraire (algébriquement) de $\varepsilon'_{exp}$, à chaque fréquence de la zone de recouvrement, la partie variable de la contribution de chacun des domaines gênants.

Soit par exemple la représentation $\varepsilon'$ en fonction de $\varepsilon''/\lambda$, et une dispersion diélectrique comportant un domaine gênant en basse fréquence, caractérisé par $\varepsilon_{01}$, $\varepsilon_{\infty 1}$ et $\lambda_{c1}$, et un second domaine HF que l'on veut isoler. A assez haute fréquence $\varepsilon'_1$ est supérieur de la petite

quantité $(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1})\frac{\lambda^2}{\lambda_c^2}$ à sa limite $\varepsilon_{\infty 1}$ tandis que $\varepsilon''_1/\lambda$ est inférieur d $\frac{\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1}}{\lambda_{c1}}\frac{\lambda^2}{\lambda_{c1}^2}$ à sa limite $(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1})/\lambda_{c1}$, comme le montre le tableau I Pour séparer les domaines (c'est-à-dire pour obtenir la représentatio du deuxième domaine telle qu'elle serait si le premier était repoussé beaucoup plus basse fréquence) il suffit de soustraire $(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1})\frac{\lambda^2}{\lambda_c^2}$ d la valeur expérimentale de $\varepsilon'$, et d'ajouter $\frac{\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1}}{\lambda_{c1}}\frac{\lambda^2}{\lambda_{c1}^2}$ à la valeur expé rimentale de $\varepsilon''/\lambda$. Ceci revient à dire que pour éliminer l'influenc d'un domaine il suffit de faire subir au point $\varepsilon'$, $\varepsilon''/\lambda$ (valeurs expéri mentales) une translation définie par un vecteur parallèle à la droit représentant ce domaine, et de longueur proportionnelle à $\lambda^2/\lambda_c^2$ (ou comme le montre le tableau, à $\lambda_c^2/\lambda^2$ si le domaine gênant $(\lambda_c)$ est à plu haute fréquence). On notera que ces vecteurs de correction sont paral lèles entre eux, ce qui n'est pas le cas dans la représentation $\varepsilon''=f(\varepsilon')$

Ces représentations présentent par contre l'inconvénient suivant un domaine comportant une distribution de temps de relaxation n'a plus pour image un segment de droite, mais un segment d'arc se rac cordant, en un point plus ou moins anguleux, au segment de droite (ou d'arc) représentant le domaine de dispersion voisin.

Nous avons pourtant utilisé l'une de ces représentations pour analy ser les dispersions des alcools étudiés, car les distributions y sont en général assez faibles. De plus, ces alcools présentent en haute fré quence plusieurs domaines assez rapprochés, qui, comme nous l'avons vu, s'isolent mieux dans la représentation adoptée.

Nous avons choisi de représenter $\varepsilon'$ en fonction de $\varepsilon''/\lambda$ et non en fonction de $\lambda\varepsilon''$. En effet, le terme variable représentant le chevauche ment des domaines est alors proportionnel à $(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)/\lambda_c$, au lieu de $(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\lambda_c$. Pour l'analyse de la dispersion ultraherzienne des alcools le domaine très gênant à cause de sa grande amplitude est le pre mier domaine (domaine principal ou domaine BF). $\lambda_{c1}$ est grand, e $(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1})/\lambda_{c1}$ est beaucoup plus petit que $(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1})\lambda_{c1}$ ; le terme expri mant le chevauchement du premier domaine est donc beaucoup moins gênant avec la représentation adoptée.

***Representation graphique $\varepsilon'$, $\varepsilon''/\lambda$ de la dispersion des alcools étudiés*** — La figure 11 représente dans le cas de 1-heptanol-*n* l'analyse gra phique en $\varepsilon'$, $\varepsilon''/\lambda$ de l'ensemble de la dispersion à 20° C et à 0° C. Les chiffres à côté des points expérimentaux indiquent les longueurs d'onde en centimètres. On voit que la dispersion se sépare assez bien en trois domaines distincts. Les vecteurs en tirets représentent les corrections de chevauchement. Chacun d'eux est parallèle à la droite représentan

le domaine dont il élimine l'influence, comme il a été expliqué plus haut.

La figure 12, à plus grande échelle, montre la même analyse limitée aux dispersions HF Pour cela l'influence du premier domaine a été préalablement éliminée par le calcul pour chaque point expérimental. Chacune des courbes commence ainsi après la fin du premier domaine, c'est-à-dire part du point $\varepsilon_{01} - \varepsilon_{\infty 1}/\lambda_{c1}, \varepsilon_{\infty 1}$.

$\varepsilon_{01}$, $\varepsilon_{\infty 1}$ et $\lambda_{c1}$ sont tirés des travaux des auteurs cités plus haut, dans certains cas par une interpolation convenable. A 20° C et 0° C, les données expérimentales sont assez nombreuses. Aux autres températures (+ 50°, — 15° et — 35°), nous avons cru pouvoir tracer les courbes avec peu de points en supposant un comportement analogue.

L'ensemble des graphiques, qui pour les autres alcools ont la même allure que dans le cas de l'heptanol, appellent les remarques suivantes :

1) Les droites représentant le deuxième domaine ont été tracées au mieux des points expérimentaux pour donner une première image approximative de ce domaine ; certains des points montrent pourtant, surtout à 0°, des écarts assez importants qui se répètent d'un alcool à l'autre. Les courbes continues joignant les points expérimentaux (en pointillé sur les figures 11 et 12) tournent même leur concavité vers le bas dans la partie BF du domaine (mesures de Lebrun). Ceci est incompatible avec le principe de superposition (addition des contributions provenant d'une distribution discrète ou continue de temps de relaxation). En effet :

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \sum \frac{A_i}{1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}} \\ \varepsilon'' &= \sum \frac{A_i \frac{\lambda_{ci}}{\lambda_i}}{1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}} \end{aligned}\right\} \qquad (\Sigma A_i = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$$

entraîne :

$$\frac{d\varepsilon'}{d(\varepsilon''/\lambda)} = \frac{\dfrac{d\varepsilon'}{d\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)}}{\dfrac{d(\varepsilon''/\lambda)}{d\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)}} = \frac{\sum - A_i \dfrac{\lambda_{ci}^2}{\left(1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}\right)}}{\sum \dfrac{A_i}{\lambda_{ci}} \dfrac{\lambda_{ci}^2}{\left(1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}\right)^2}},$$

fonction négative toujours croissante avec $1/\lambda^2$ (puisque les $A_i$ sont supposés positifs).

Dans la partie centrale du deuxième domaine par contre la concavité a le sens normal, mais son existence dénote une certaine distribution

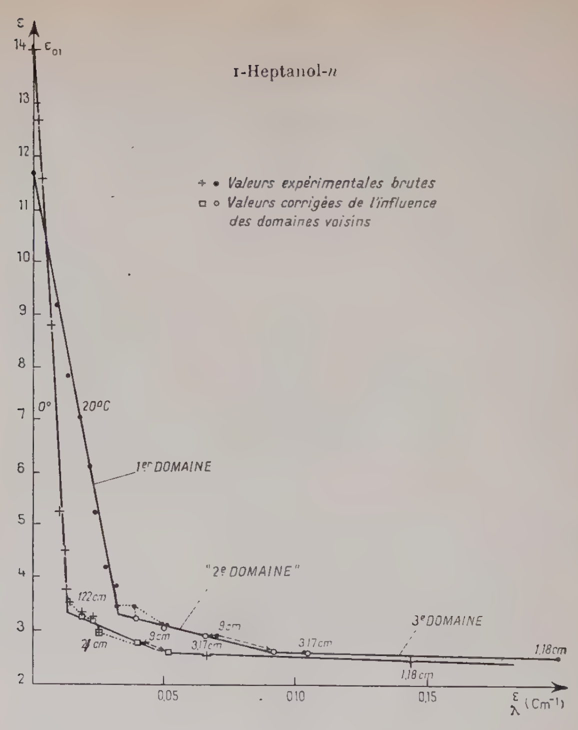

1-Heptanol-n
+ • Valeurs expérimentales brutes
□ ○ Valeurs corrigées de l'influence
des domaines voisins
ε
$\varepsilon_{01}$
0°
20°C
1er DOMAINE
"2e DOMAINE"
3e DOMAINE
122 cm
21 cm
9 cm
3,17 cm
1,18 cm
0,05
0,10
0,15
ε/λ (Cm⁻¹)

Fig. 11.

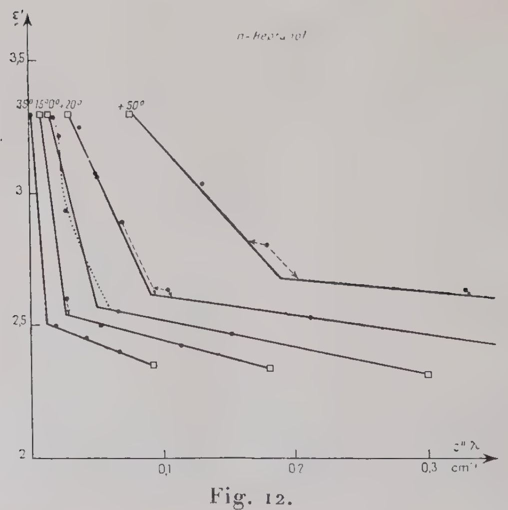

ε'
3,5
3
2,5
2
35°
15°
0°
+20°
+50°
0,1
0,2
0,3
cm⁻¹

Fig. 12.

des temps de relaxation. La courbe s'extrapolerait vers les basses fréquences, en laissant de côté la partie où la concavité est anormale, vers un palier $\varepsilon_{02} > \varepsilon_{\infty 1}$. Le palier BF du deuxième domaine serait donc supérieur au palier HF du premier domaine, dont la valeur est connue avec une assez une bonne précision.

C'est ce que montre d'ailleurs plus clairement la figure 13 qui représente, dans le diagramme de Cole et Cole classique, la dispersion ultrahertzienne du nonanol à 0° après élimination de la contribution du premier domaine.

Signalons à ce propos que D. J. Denney et R. H. Cole (21) ont eux-

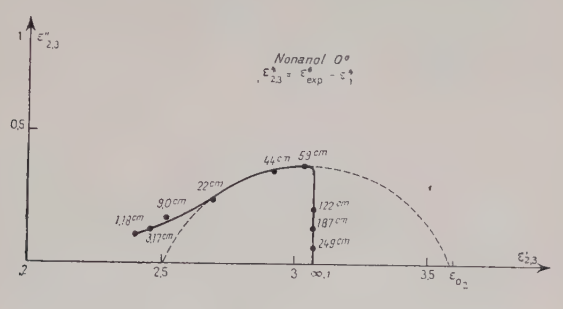



Fig. 13.

mêmes observé récemment des dispersions dans lesquelles $\varepsilon_{02}$ est systématiquement supérieur à $\varepsilon_{\infty 1}$.

Nous proposerons dans le troisième chapitre de ce travail une explication possible d'une telle anomalie qui est incompatible avec le principe de superposition.

2) En ce qui concerne le troisième domaine, sa longueur d'onde critique est inférieure à 1 cm aux températures ambiantes, ce qui explique qu'il n'ait pu être décelé jusqu'ici, les expérimentations antérieures n'ayant pas fait de mesures à $\lambda = 1,18$ cm. Girard et Abadie, Lebrun, Bruma et nous-mêmes (8) (10) (31) (58) indiquions antérieurement l'existence d'un seul domaine HF dont la longueur d'onde critique apparaissait intermédiaire entre celles des deux domaines HF qui ressortent du présent travail.

**Valeur des paramètres $\varepsilon_{\infty 1}$, $\varepsilon_{02}$, $\varepsilon_{03}$, $\varepsilon_{\infty 3}$, $\lambda_{c2}$, $\lambda_{c3}$, grandeurs énergétiques associées.** — Les valeurs $\varepsilon_{\infty 1}$ sont tirées des travaux antérieurs ; les $\varepsilon_{02}$ semblent comme on l'a vu légèrement supérieurs mais la précision des mesures ne permet pas de préciser leurs valeurs exactes, les $\varepsilon_{03} = \varepsilon_{\infty 2}$ peuvent (comme les $\varepsilon_{\infty 1}$) se lire sur les figures 11 et 12 aux points d'intersection des droites. Ils sont reportés dans le tableau II.

Les $\varepsilon_{\infty 3}$ ont été obtenues à partir des $\varepsilon_{03}$, des longueurs d'onde critiques déduites des pentes des droites correspondantes, et des deux ou trois points expérimentaux disponibles dans chaque cas. Ce sont ces valeurs qui ont été portées dans l'avant-dernière colonne du tableau II. On voit que ces valeurs ne décroissent que légèrement quand croît la température. Nous avons comparé cette décroissance avec celle que donnerait le seul effet de variation de densité. Cela revient à admettre que la différence $\varepsilon_{\infty 3} - n^2_{\text{opt}}$ n'est due qu'aux polarisations atomiques et de libration. En utilisant la formule de Lorentz-Lorenz $\frac{\varepsilon_{\infty 3} - 1}{\varepsilon_{\infty 3} + 2} \frac{M}{d} = C^{te}$ et en prenant pour l'une des valeurs de $\varepsilon_{\infty 3}$ calculé la valeur expérimentale correspondante, on obtient aux autres températures les valeurs portées dans la dernière colonne du tableau II. On voit que l'accord avec l'hypothèse faite est bon.

TABLEAU II

| Alcool | $t$ °C | $\lambda_{c3}$ (cm) | $\varepsilon_{03}$ | $\varepsilon_{\infty 3}$ mesuré | $\varepsilon_{\infty 3}$ calculé |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-Hexanol-$n$ | 35<br>0<br>— 50 | (0,5)<br>0,75<br>2,0 | 2,72<br>2,62<br>2,51 | 2,245<br>2,29<br>2,38 | 2,24<br>2,30<br>2,38 |
| 1-Heptanol-$n$ | 50<br>20<br>0<br>— 15<br>— 35 | (0,45)<br>0,7<br>1,0<br>1,4<br>2,1 | 2,66<br>2,61<br>2,565<br>2,54<br>2,505 | 2 18<br>2,28<br>2,32<br>2,33<br>2,35 | 2,21<br>2,27<br>2,31<br>2,34<br>2,36 |
| 1-Octanol-$n$ | 50<br>20<br>0<br>— 15 | (0,3)<br>0,5<br>0,7<br>0,9 | 2,565<br>2,52<br>2,485<br>2,46 | 2,17<br>2,21<br>2,245<br>2,30 | 2,17<br>2,22<br>2,24<br>2,28 |
| 1-Nonanol-$n$ | 50<br>20<br>0 | (0,3)<br>0,55<br>0,9 | 2,54<br>2,49<br>2,46 | 2,17<br>2,22<br>2,285 | 2,18<br>2,22<br>2,25 |
| 1-Décanol-$n$ | 25 | 0,65 | 2,49 | 2,20 | |

$\varepsilon_{03} - \varepsilon_{\infty 3}$, amplitude du troisième domaine, est assez faible, mais croît vite avec la température.

Les longueurs d'onde critiques $\lambda_{c2}$ et $\lambda_{c3}$ sont égales à la pente des

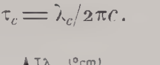
droites des figures telles que la figure 12. Les valeurs $\lambda_{c3}$ sont portées dans le tableau II. Elles décroissent quand croît la température et l'on sait que l'on peut associer des grandeurs énergétiques à cette variation. On peut, en effet, avec Bauer (1) et Kauzmann (49) assimiler le processus de relaxation diélectrique à une réaction chimique gouvernée par une certaine énergie libre d'activation :

$$F^{\neq} = E^{\neq} - TS^{\neq}.$$

Si $\tau_c$ est le temps de relaxation dipolaire, on a ainsi :

$$\tau_c = \frac{h}{kT} \exp \frac{F^{\neq}}{RT} = \frac{h}{kT} \exp (E^{\neq}/RT - S^{\neq}/R).$$

Si on admet alors avec Onsager que le temps de relaxation moléculaire est directement égal au temps de décroissance du déplacement électrique macroscopique, on a :



$$\tau_c = \lambda_c / 2\pi c.$$

On a donc sur la figure 14 porté log $T\lambda_{c3}$ en fonction de $1/T$.

Les points s'alignent bien sur des droites dont les pentes donnent les énergies d'activation $E^{\neq}$ correspondantes. $S^{\neq}$ se calcule ensuite. Les résultats ainsi obtenus pour le troisième domaine sont portés dans le tableau III, ainsi que ceux donnés par d'autres auteurs pour les bromures d'alkyl correspondants.

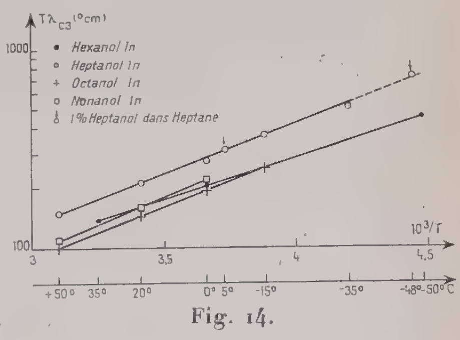



Fig. 14.

TABLEAU III

| Corps | E (kcal/mole) Br | E (kcal/mole) OH (3e) | S (cal/° C/mole) Br | S (cal/° C/mole) OH (3e) |
|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | 2,29 | 1,9 | — 1,6 | + 2,4 |
| $C_7$ | 2,36 | 2,3 | — 1,6 | + 1,6 |
| $C_8$ | 2,29 | 2,3 | — 2,4 | + 2,3 |
| $C_9$ | 2,34 | 2,5 | — 2,7 | + 3,2 |

Les énergies d'activation sont faibles et varient assez peu d'un alcool à l'autre. Quant aux entropies, les valeurs ci-dessus ne sont données que pour en indiquer l'ordre de grandeur, l'erreur relative possible étant très grande. On notera cependant qu'elles sont positives, contrairement au cas des halogénures d'alkyl correspondants.

## CHAPITRE III

## Interprétation.

**Introduction et historique.** — Le premier domaine de dispersion (domaine basses fréquences) des alcools primaires normaux à l'état liquide a été mis en évidence à une époque déjà ancienne (22) (25) (26) (69) (74) mais la première étude précise à l'aide de techniques modernes date des travaux de Girard et Abadie (31). Ces auteurs ont en même temps montré l'existence d'un deuxième domaine de dispersion à plus haute fréquence.

C'est par contre récemment que Cole et coll. (14) (20) (37) (38) ont mis en évidence la complexité de cette dispersion à haute fréquence tout au moins dans les premiers termes de la série des alcools : ils ont en effet étudié à basse température (souvent à l'état surfondu) l'éthanol, le propanol et le butanol, et ont pu résoudre la dispersion haute fréquence en un domaine d'origine dipolaire et en un autre domaine dont ils n'ont pu d'ailleurs préciser les caractéristiques.

Le premier domaine de dispersion a été d'abord interprété comme une dispersion de relaxation dipolaire selon les conceptions de Debye, chacun des dipôles moléculaires s'orientant indépendamment dans le milieu visqueux constitué par les molécules voisines.

Le problème de l'origine de la dispersion ultrahertzienne se posait alors. Girard et Abadie (31) proposèrent l'hypothèse suivante, développée quantitativement par F. Perrin (67) : les molécules d'alcool considérées peuvent être approximées par un ellipsoïde de révolution allongé, leur moment dipolaire n'étant pas parallèle au grand axe. Deux temps de relaxation d'orientation différents prennent alors naissance, l'un par rotation autour du grand axe de l'ellipsoïde, l'autre par rotation autour de l'un des petits axes. Malheureusement, le calcul donné par F. Perrin appliqué aux deux domaines de dispersion connus à l'époque donnait un rapport des axes 20 fois trop grand pour l'octanol et 50 fois trop grand pour le méthanol. De plus, cette interprétation aurait dû s'appliquer aux halogénures correspondants, dans lesquels il n'y a pourtant qu'une seule dispersion, située d'ailleurs aux longueurs d'onde centimétriques.

E. Bauer (1) a été le premier à suggérer que pour expliquer la dispersion principale de l'eau et des alcools, il fallait faire intervenir la structure intermoléculaire de ces liquides, structure qui est très particulière : les molécules sont en effet associées par ponts hydrogène en petits édifices microcristallins temporaires. Le premier temps de relaxation diélectrique mesurerait alors la durée de vie moyenne de ces édifices.

M. Magat (59) a développé cette hypothèse dans le cas de l'eau et

montré que l'énergie d'activation de la dispersion diélectrique coïncidait avec l'énergie de formation des molécules libres (4,5 kcal).

Haggis Hasted et Buchanan (35) (39) de leur côté ont développé une hypothèse analogue qui leur permet de rendre compte des différents domaines de dispersion de l'eau liquide.

C'est en partant d'un point de vue voisin que nous allons donner dans ce qui suit une interprétation des domaines de dispersion des alcools liquides étudiés dans ce travail.

Il nous faut auparavant rappeler brièvement quelques faits connus sur la structure intermoléculaire des alcools liquides.

***Structure intermoléculaire des alcools normaux liquides.*** — Les molécules des alcools étudiés portent un dipôle électrique égal à 1,65 debye qui est la résultante d'un dipôle OH = 1,5 D et d'un dipôle OR plus faible (1,2 D). Quant à leur structure intermoléculaire à l'état liquide, d'assez nombreuses études aux rayons X (36) (83) ont montré que le nombre de coordination est 2. La structure est d'ailleurs la même à courte distance que dans le cristal correspondant (23) (82). Les molécules sont associées (« polymérisées ») en chaîne par des liaisons hydrogène, comme le montre la figure 15.

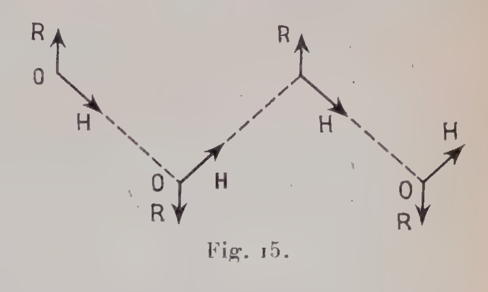


Fig. 15.

Les pointillés représentent la liaison hydrogène entre un proton et l'oxygène d'une molécule voisine. La distance O — H . . . O est dénommée habituellement « longueur de la liaison hydrogène », elle est voisine de 2,68 Å dans les alcools. Le proton se trouve sensiblement au tiers de la distance O . . . O. Sur la figure, les liaisons O — H . . . O successives sont représentées en position trans les unes par rapport aux autres, et sont donc dans le même plan. En fait, à l'état liquide une rotation est possible autour des liaisons H. Celles-ci semblent avoir par contre, par rapport à chacun des atomes d'oxygène qu'elles lient, des propriétés de directivité « valentielles » très nettes. Les angles du trièdre (O — H, O — R, O . . . H) sont d'ailleurs voisins de l'angle tétraédrique (les OR sont en dehors du plan de la figure). Selon un travail théorique de Schneider (73) la directivité des liaisons hydrogène peut être attribuée à l'orbitale $p$ hybridisée de la paire d'électrons non liante de l'atome d'oxygène. Le proton de la molécule voisine s'alignerait alors avec l'oxygène auquel il est lié sur l'une des deux directions de cette orbitale (le trièdre (O — H, O — R, O . . . H) a alors deux sens possibles).

Les édifices microcristallins ainsi constitués sont labiles, et, à un

instant donné, chacun d'eux a une longueur finie. A chaque instant des liaisons H se rompent et d'autres se reforment avec la même molécule ou d'autres molécules voisines. On est donc en présence d'une réaction de polymérisation limitée à l'équilibre.

Nous admettrons avec Mecke et Kempter (50) que la constante d'équilibre K de dissociation d'un polymère d'ordre $n$ :

$$P_n \overset{K}{\longleftrightarrow} P_{n-m} + P_m$$

ne dépend ni de $n$ ni de $m$.

Si l'on pose : C = concentration en molécules (en moles/litre par exemple), $\alpha$ = fraction de molécules libres, $\alpha_n$ = fraction de molécules d'alcool engagées dans un polymère d'ordre $n$, on montre facilement que :

$$K = \frac{\alpha C}{1 - \sqrt{\alpha}} \qquad (1)$$

et :

$$\alpha_n = n\alpha(1 - \sqrt{\alpha})^{n-1}.$$

La concentration des polymères d'ordre $n$ (nombre de polymères par litre) étant évidemment égale à $C\frac{\alpha_n}{n}$. La concentration totale en polymères de différentes espèces ($n = 1$ compris) est $C\sqrt{\alpha}$, le degré de polymérisation moyen étant alors par définition $f = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$.

**Approche générale du problème. Origine du « deuxième domaine ».** — D'après les considérations précédentes, on comprend que le comportement diélectrique d'un liquide associé comme les alcools qui nous intéressent doit être compliqué. En effet, chacun des dipôles moléculaires occupe une place *variable* dans un polymère d'ordre *n variable*. De plus chacun d'eux se décompose en un dipôle OR et un dipôle OH dirigé suivant la liaison intermoléculaire. Enfin, cette liaison intermoléculaire elle-même est labile.

On pourrait se demander *a priori* si le temps de relaxation dipolaire d'une molécule est déterminé par celui du polymère dont elle fait partie, ou par la durée de vie des liaisons H qui l'y lient. Dans la première hypothèse on observerait (53) (54) une large distribution des temps de relaxation, et l'on sait que ce n'est pas le cas, la courbe de dispersion et d'absorption des alcools faisant ressortir un domaine principal (1$^{er}$ domaine ou domaine BF) nettement du type Debye.

Ceci est une des raisons pour lesquelles Bauer et Magat ont proposé d'attribuer l'existence de ce premier domaine à la libération des dipôles moléculaires par rupture des liaisons H, l'inverse du temps de relaxation mesurant la probabilité de ces ruptures. Cependant l'existence de

dispersions à plus haute fréquence montre que ce processus n'est pas le seul à intervenir.

Nous pensons qu'il faut faire appel à la première des deux possibilités énumérées ci-dessus pour rendre compte de ces dispersions : orientation sans réarrangement des liaisons hydrogène par les quatre processus suivants :

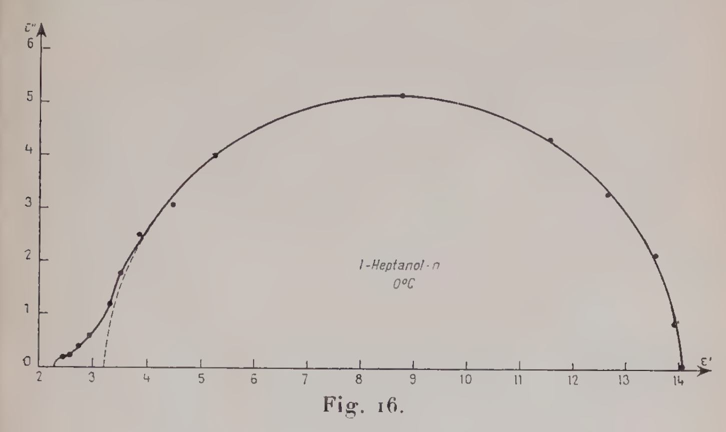



Fig. 16.

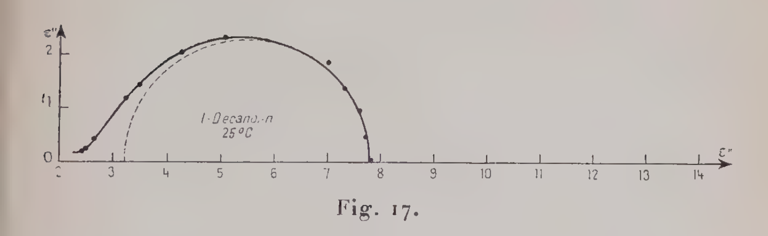



Fig. 17.

1) Orientation des dipôles OR à l'intérieur des polymères en chaîne par rotation autour des liaisons OH ;

2) Orientation des dipôles OH de segments terminaux plus ou moins longs des chaînes-polymères par rotation autour des liaisons H sans rupture de celles-ci ;

3) Orientation des dipôles en bout de chaîne ;

4) Orientation des molécules de monomères.

En ce qui concerne ces trois derniers points, notre hypothèse est, comme nous l'avons déjà indiqué dans une publication antérieure (8), étayée par le fait suivant : l'importance des dispersions HF croît par rapport à la dispersion BF, et même en valeur absolue, quand croît la température ou la longueur de la chaîne hydrocarbonée, c'est-à-dire quand décroît le degré de polymérisation moyen (fig. 16 et 17).

Une dépolymérisation partielle peut d'ailleurs s'obtenir aussi pa dilution progressive des groupements fonctionnels OH dans un solvar non polaire. Les mesures systématiques de dispersion d'alcools différentes concentrations sont jusqu'à présent très peu nombreuses. O peut citer pourtant un travail de Häfflin (34) sur l'isobutanol : cet auteu a trouvé une dispersion principale du type Debye à $\lambda_c = 1,5$ m dans c corps non dilué, en bon accord avec d'autres expérimentateurs (20) (30) (79 Cette dispersion correspond au domaine principal BF des alcools étudié par nous-mêmes, et aurait donc selon nous la même origine (réorienta tion par rupture des liaisons hydrogène). A la concentration de 10 p. 10 dans l'huile de paraffine (pure, non polaire), l'isobutanol montre deu domaines nettement distincts, l'un à 1,5 m comme le corps pur, l'autr aux longueurs d'onde centimétriques. Enfin, toujours selon Häfflin une solution à 2,5 p. 100 d'isobutanol dans le benzène présente un dispersion située tout entière dans le domaine centimétrique.

On voit ainsi qu'avec la dilution l'importance relative de la dispe sion HF augmente. Celle-ci semble donc bien être due à la réorientatio de segments terminaux des polymères, tandis que le domaine BF peu alors être attribué à la libération, par rupture des liaisons H, des dipôle intérieurs aux polymères. On conçoit que l'on pourrait tenter de recon tituer la courbe de dispersion d'un alcool à partir de ces idées de base

Pour ce faire considérons l'ensemble des dipôles du liquide à u instant donné : on peut décrire l'état de polymérisation de chacun d'eu par l'indice $n$ qui définit l'ordre du polymère auquel il appartient. par l'indice $m$ ($1 \leqslant m \leqslant n$) qui indique la place qu'il y occupe. Si l polymères n'étaient pas labiles, chacun des dipôles se réorienterait dar le champ électrique par orientation globale et déformation partielle d polymère auquel il appartient. Cette orientation serait dans chaque ca gouvernée par un temps de relaxation que nous appellerons $\tau_{nm}$. Si $m$ et ($n$-$m$) sont grands (dipôle dans la partie centrale d'un polymè assez long) $\tau_{nm}$ est grand. Si $m$ est voisin de 1 ou de $n$, ou si $n =$ (dipôles terminaux ou monomères) $\tau_{nm}$ est très petit, différentes valeu intermédiaires de $\tau_{nm}$ pouvant d'ailleurs exister pour les autres valeu de $m$. On voit ainsi que dans le cas d'un mélange de polymères stable on aurait une large distribution de temps de relaxation (54).

La situation dans les alcools est différente, à cause de la labilité d polymères, les liaisons H se détruisant et se reconstituant constammen Soit alors $\tau_I$ la durée de vie d'une liaison hydrogène, c'est-à-dire temps moyen d'attente avant sa rupture. Soit $\tau_{II}$ la durée de vie d'u bout de chaîne libre, c'est-à-dire le temps moyen d'attente avant qu ne se recombine à un bout de chaîne complémentaire ou à un mon mère voisin. Si l'on suit dans le temps un dipôle déterminé, ses inc ces $n$ et $m$ changent continuellement après des temps de l'ord de $\frac{\tau_I}{n-1}$ ou de $\tau_{II}$ suivant le cas.

Si on applique alors au liquide un champ électrique unité [1] pendant un temps assez long et qu'on coupe brusquement ce champ au temps $t = 0$, la polarisation d'orientation du dipôle considéré décroîtra suivant une suite d'exponentielles caractérisées par les valeurs successives de $\tau_{nm}$. Pour certains dipôles pourtant la situation est plus simple :

1) Les dipôles situés dans la partie médiane d'un polymère assez long ont un temps de relaxation propre $\tau_{nm}$ très long (très supérieur à $\tau_{I}$), et ils ne se dépolariseront pratiquement pas par réorientation de leur polymère. Mais après un temps moyen $\tau_{I}$ l'une des liaisons hydrogène qui les lie se rompra, et il leur sera alors possible de revenir au désordre en un temps $\tau_{nn}$ négligeable devant $\tau_{I}$. C'est donc $\tau_{I}$ et non le temps de réorientation après rupture $\tau_{nn}$ qui gouverne la dépolarisation de cette catégorie de dipôles (qui sont nombreux). Il faut voir là, comme nous l'avons dit, l'origine du domaine principal BF qui est du type de Debye.

2) Si le temps de relaxation propre $\tau_{nn}$ des dipôles libres à l'instant initial (bouts de chaîne ou monomères) est beaucoup plus court que leur durée de vie $\tau_{II}$, et nous verrons que c'est le cas, ils se dépolariseront avec ce temps de décroissance $\tau_{nn}$ sans que la repolymérisation ait le temps d'intervenir. On verra au chapitre suivant que telle est selon nous l'origine du troisième domaine de dispersion dont la fréquence critique est très grande.

En résumé la dépolarisation du liquide a lieu par plusieurs processus en série, réorientation, dépolymérisation et éventuellement repolymérisation. Cependant, comme en cinétique chimique, si, de deux processus en série, le premier est beaucoup plus lent que le second et conditionne son déroulement, c'est ce premier processus qui gouverne la relaxation diélectrique.

On conçoit cependant que lorsque la vitesse de l'un des processus en série n'est plus négligeable devant celle de l'autre, la situation soit plus compliquée. Ce peut être le cas en particulier des dipôles dont le temps de réorientation propre $\tau_{nm}$ est moyen, par exemple les dipôles qui, par la rupture d'une liaison hydrogène assez voisine, deviennent peu éloignés de l'extrémité d'un polymère ($m$ ou $n - m$ assez petit mais différent de l'unité). De tels $\tau_{nm}$ contribuent à la dispersion intermédiaire, dispersion que nous avons dans la deuxième partie de ce travail schématisée sous le nom de « deuxième domaine ».

Avant de pousser plus avant l'analyse théorique, nous reviendrons sur ce deuxième domaine de la dispersion expérimentale. Nous avons dit que si on joint les points expérimentaux du graphique $\varepsilon'$ en fonction de $\varepsilon''/\lambda$, la portion de courbe représentant la partie BF de ce domaine (mesures de Lebrun) présente sa concavité vers le bas (fig. 11, 12),

[1] Système d'unités rationalisé.

courbes en pointillé). Si ces écarts sont réels, le principe de superpositio est, comme on l'a vu, mis en défaut, et on a $\varepsilon_{02} > \varepsilon_{\infty 1}$ (fig. 13).

Nous avons montré ailleurs (7), qu'on peut néanmoins conserver l formalisme antérieur mais en faisant intervenir un domaine ficti dont l'amplitude serait négative. De tels domaines « négatifs » s'intro duisent d'ailleurs d'eux-mêmes quand la relaxation diélectrique s'effec tue par *des processus en série et non plus en parallèle.* Nous allon le vérifier dans le cas des alcools. Considérons d'abord les $n_0$ dipôle par unité de volume se trouvant à l'instant $t = 0$ dans la partie médian des polymères, et dans le voisinage desquels une liaison hydrogène v se rompre après un temps moyen $\tau_1$. Posons que la liaison H qui va s rompre est leur $(n' - m)^{\text{ième}}$ voisine. A partir de l'instant $t = 0$ où l'o supprime le champ ils reviennent au désordre avec une constante d temps $\tau_{nm}$ grande avant la rupture de la liaison H, $\tau_{n'm}$ petit ($n' - m$ petit) après cette rupture. Dans le champ électrique ils avaien une orientation correspondant à une polarisation moyenne $p_0$ par dipôl Nous supposerons que leur polarisation d'orientation moyenne est l même immédiatement avant et après la rupture de la liaison hydrogèn Si cette rupture a eu lieu à l'instant $u$, cette polarisation est, à l'instant égale à $p_0 e^{-u/\tau_{nm}} e^{-(t-u)/\tau_{n'm}}$. Les dipôles pour lesquels la rupture e intervenue entre les instants $u$ et $u + du$ sont au nombre de :

$$d\left[n_0\left(1 - e^{-\frac{u}{\tau_1}}\right)\right] = \frac{n_0}{\tau_1} e^{-\frac{u}{\tau_1}} du.$$

Quant aux $n_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}}$ dipôles pour lesquels la liaison hydrogène ne s'e pas encore rompue à l'instant $t$, ils contribuent à cet instant à la polar sation totale P des dipôles considérés pour :

$$p_0 n_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}} e^{-\frac{t}{\tau_{nm}}}$$

et on a donc :

$$\begin{aligned} P(t) &= n_0 p_0 \exp\left[-t\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{nm}}\right)\right] \\ &\quad + \int_0^t p_0 \exp\left(-\frac{u}{\tau_{nm}}\right) \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_{n'm}}\right) \frac{n_0}{\tau_1} \exp\left(-\frac{u}{\tau_1}\right) du \\ &= n_0 p_0 \left\{ \left[1 + \frac{1}{\tau_1\left(\frac{1}{\tau_{n'm}} - \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_{nm}}\right)}\right] \exp\left[-t\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{nm}}\right)\right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\tau_1\left(\frac{1}{\tau_{n'm}} - \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_{nm}}\right)} \exp\frac{-t}{\tau_{n'm}} \right\} \end{aligned}$$ (

On s'est borné dans ce calcul au premier ordre en négligeant une repolymérisation éventuelle ultérieure des mêmes dipôles.

Inversement, nous pouvons envisager maintenant le processus de repolymérisation, et considérer les $\nu_0$ dipôles qui, au temps $t = 0$, sont voisins des extrémités des polymères et sont alors caractérisés par un temps de réorientation (petit) $\tau_{n'm}$. Au bout d'un temps moyen $\tau_{II}$, ces dipôles, par repolymérisation, passent dans la partie centrale d'un polymère. Ils sont au nombre de $\nu_0 = n_0 \frac{\tau_{II}}{\tau_I}$ puisqu'ils sont en équilibre dynamique avec la première catégorie de dipôles. Après polymérisation ils se réorientent avec une constante de temps (très grande) $\tau_{nm}$.

Soit $\pi_{n'm}$ leur polarisation d'orientation moyenne dans le champ électrique à l'instant $t = 0$ ; la polarisation totale qu'ils produiront à l'instant $t$ après la suppression de ce champ est :

$$\Pi(t) = \nu_0 \pi_{n'm} \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{\tau_{II}\left(\frac{1}{\tau_{n'm}} + \frac{1}{\tau_{II}} - \frac{1}{\tau_{nm}}\right)} \right] \exp \left[ - t\left(\frac{1}{\tau_{n'm}} + \frac{1}{\tau_{II}}\right) \right] + \frac{1}{\tau_{II}\left(\frac{1}{\tau_{n'm}} + \frac{1}{\tau_{II}} - \frac{1}{\tau_{nm}}\right)} \exp \frac{-t}{\tau_{nm}} \right\} \quad (4)$$

comme on peut le voir en intervertissant $\tau_{nm}$ avec $\tau_{n'm}$, $\tau_I$ avec $\tau_{II}$ dans l'équation obtenue plus haut. Le deuxième terme exprime la réorientation propre des dipôles au sein des polymères ; ils disparaîtraient si l'on poussait le calcul au deuxième ordre en envisageant la dépolymérisation ultérieure ; nous n'en tiendrons donc pas compte. Si maintenant on admet $\tau_{n'm} \ll \tau_{II} \ll \tau_I \ll \tau_{nm}$ et si l'on fait les approximations correspondantes dans les équations (3) et (4), on obtient pour la décroissance de la polymérisation globale due aux deux catégories de dipôles considérés :

$$P + \Pi = n_0 p_0 \frac{\tau_I}{\tau_I - \tau_{n'm}} \exp \frac{-t}{\tau_I} + \left[ n_0 \frac{\tau_{II}}{\tau_I} \pi_{n'm} - \frac{n_0 p_0 \tau_{n'm}}{\tau_I - \tau_{n'm}} \right] \exp \frac{-t}{\tau_{n'm}}$$
$$= A \exp(-t/\tau_I) + B \exp(-t/\tau_{n'm}).$$

En appliquant alors formellement le calcul de Fröhlich (49) dans le cas d'un champ sinusoïdal en exp ($j\omega t$) on trouve :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{0,HF} + \frac{A}{1 - j\omega\tau_I} + \frac{B}{1 - j\omega\tau_{n'm}}$$

où $\varepsilon_{0,HF}$ est le palier BF de l'ensemble des dispersions à plus haute fréquence. Le troisième terme représente bien un domaine dont l'amplitude B peut être négative si $p_0 > \pi_{n'm}$ du fait de l'association. Le calcul montre de plus que la partie réelle $\varepsilon'$ de cette expression $\varepsilon^*$ décroît toujours quand croît la fréquence, comme dans le cas classique.

La forme de B appelle les remarques suivantes : nous avons consi-
déré isolément deux catégories de dipôles en équilibre dynamique l'un
avec l'autre, la seconde étant caractérisée par un temps d'orientatio
propre $\tau_{n'm}$ dont nous avons dit seulement qu'il était assez petit. L
même calcul s'applique aux catégories de dipôles caractérisées pa
d'autres $\tau_{n'm}$ assez petits. En particulier si $\tau_{n'm}$ est très petit, par exempl
si la seconde catégorie est celle des dipôles non seulement voisins de
extrémités, mais en bout de chaîne même ($\tau_{n'm} = \tau_{nn}$), le coefficient I
est alors positif et très voisin de $\pi_{n'n}\nu_0 = n_0 \frac{\tau_{II}}{\tau_I} \pi_{nn}$.

Les bouts de chaînes apparaissent donc directement dans la disper-
sion (cf. paragraphe suivant), c'est d'ailleurs ce que nous avions vu intui-
tivement dans les considérations qualitatives préliminaires. Par contre
pour les dipôles qui sont seulement « assez » voisins des bouts d
chaînes, le terme B peut être négatif (car $\tau_{n'm}$ n'est pas très petit), et o
a alors un domaine fictif négatif qui se retranche du domaine princi-
pal. C'est bien ce que nous ont montré les figures 11, 12 et surtout 13
En tenant compte ainsi des différentes valeurs de $\tau_{n'm} < \tau_I$, c'est-à-dir
des différentes catégories de dipôles terminaux en équilibre avec le
dipôles centraux, on obtient au total :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_{n'}\sum_{m}\left[\frac{A}{1 - j\omega\tau_I} + \frac{B_{n'm}}{1 - j\omega\tau_{n'm}}\right]$$

$$= \varepsilon_\infty + \frac{\mathcal{A}}{1 - j\omega\tau_I} + \sum_{n'}\sum_{m}\frac{B_{n m}}{1 - j\omega\tau_{n'm}}$$

$B_{n'm}$ pouvant être négatif.

Cette formule rend bien compte de la dispersion expérimentale de
alcools : le deuxième terme représente le domaine principal du typ
Debye, tandis que le troisième représente la dispersion HF. On voi
aussi qu'il est naturel que la structure de celle-ci soit compliquée, puis
que intervient une distribution plus ou moins discrète des différent
temps de relaxation $\tau_{n'm}$, dont certains donnent même naissance à de
domaines fictifs affectés d'un coefficient négatif.

Nous insistons à ce propos sur le fait que de telles exceptions a
principe de superposition ne peuvent avoir lieu en général que si cer-
tains des processus de relaxation interviennent en série et non plus e
parallèle.

Rappelons pour terminer que la réorientation des dipôles OR de
molécules de la région centrale des polymères peut aussi contribuer a
« deuxième domaine » par les deux processus suivants :

*a*) Même si le degré d'association est élevé, les dipôles OR peuven
s'orienter partiellement par rotation libre ou quasi libre autour de
liaisons hydrogène.

*b*) L'orientation partielle des dipôles OR peut même se faire par changement du sens du trièdre (OH, OR, O — H ... O) grâce à la rupture d'une liaison H et sa reconstitution immédiate sans modification du moment global $\overrightarrow{O\mathcal{H}} = \Sigma\overrightarrow{OH}_m$ du polymère. C'est cette possibilité qu'invoquent Cole et Hassion (38) pour interpréter le deuxième domaine de dispersion de l'éthanol et du propanol-2 à basse température.

Il est bon d'ailleurs de remarquer qu'une décomposition plus poussée de la dispersion intermédiaire en domaines isolés serait illusoire vue la précision actuelle des mesures. La séparation de cette dispersion en domaines distincts n'aurait en effet, à notre sens, d'autre signification que de grouper commodément des $\tau_{n'm}$ qui sont voisins et qui sont dus à des dipôles semblablement situés ; c'est d'ailleurs ce que montre l'expression donnée plus haut pour $\varepsilon^*$.

Soulignons à ce propos l'intérêt qu'il y aurait à suivre, en fonction de la température, l'évolution des différents domaines de dispersion des alcools dans une très large gamme de fréquences, en particulier pour les premiers termes de la série.

**Interprétation du troisième domaine.** — L'analyse du chapitre II (figures telles que 11 et 12) montre que l'amplitude du troisième domaine de dispersion croît rapidement avec la température, c'est-à-dire quand décroît le degré de polymérisation moyen. Quant aux énergies d'activation de réorientation correspondantes, elles sont petites, ce qui montre que les dipôles intéressés n'ont qu'une interaction assez faible avec le milieu environnant. Elles sont d'ailleurs voisines de celles du domaine de dispersion unique des bromures d'alkyl correspondants qui ne sont pas des liquides associés (tableau III). En outre, elles diffèrent peu des énergies d'activation de viscosité (75) des hydrocarbures aliphatiques (alcanes) correspondants.

Nous avons donc été amenés à penser qu'on pouvait attribuer ce troisième domaine à la relaxation des dipôles « libres » c'est-à-dire :

1) les dipôles des molécules libres (monomères) ;
2) les dipôles des molécules qui se trouvent à l'extrémité d'un polymère en chaîne et qui ne sont liées que par leur atome d'oxygène (dernière molécule à droite sur la figure 15).

Il est vraisemblable que le temps de relaxation par orientation dans le milieu « visqueux » environnant doit être voisin pour ces deux catégories de molécules. Ceci revient à admettre que les temps de relaxation propres correspondants $\tau_{nn}$ sont à peu près égaux entre eux et notablement inférieurs aux $\tau_{nm}$ $(n \neq m)$. Nous avons vu de plus dans l'ana-

lyse du chapitre précédent que les $\tau_{nn}$ (dipôles en bouts de chaîne) apparaissent bien directement dans la dispersion [1].

C'est pour vérifier cette interprétation du troisième domaine de dispersion que nous avons effectué des mesures en solution très diluée. En 1949, Fischer (29) a mesuré le temps de relaxation de nombreux corps, parmi lesquels l'hexanol et l'octanol, en solution diluée dans le benzène. Pour ces deux alcools à 23° C les longueurs d'onde critiques trouvées par lui sont 0,56 cm et 0,85 cm respectivement. Ces valeurs ont été obtenues à partir de l'absorption mesurée à des fréquences beaucoup plus basses.

Nous avons pensé nous rapprocher davantage des conditions dans lesquelles se trouvent les molécules libres des alcools purs en prenant comme solvant un hydrocarbure aliphatique dont la chaîne hydrocarbonée soit de longueur comparable à celle de l'alcool étudié.

Nous avons ainsi préparé des solutions au 1/100 et au 1/200 d'heptanol dans l'heptane bidistillé sur sodium. Comme nous ne disposions que de fréquences de mesures discrètes, et dans l'incertitude sur une éventuelle distribution des temps de relaxation, nous avons préféré repérer la température à laquelle l'absorption passait par un maximum aux deux longueurs d'onde utiles dont nous disposions. Pour les deux solutions d'heptanol indiquées, nous avons trouvé que la longueur d'onde critique était 1,18 cm à — 5°C et 3,17 cm à — 48° C. Ces points se placent bien sur la droite log $T\lambda_{c3}$ en fonction de 1/T de l'heptanol pur (fig. 14).

Enfin, si notre hypothèse est exacte, on doit pouvoir calculer, à partir de l'amplitude du troisième domaine, le degré de polymérisation moyen aux différentes températures, et de là l'énergie de la liaison hydrogène.

[1] Le cas des dimères pose un problème particulier car on peut se demander s'il existe des dimères fermés dont le moment total serait nul :

H O
R
R O H

Des mesures infra-rouges récentes (76) semblent indiquer que les dimères de ce type n'existent pas ou sont peu nombreux. De toute manière dans les alcools purs le nombre des dimères (ouverts ou éventuellement fermés) reste petit.

## CHAPITRE IV

### Calcul du degré de polymérisation moyen et de la constante d'équilibre de dissociation. Energie de la liaison hydrogène dans les alcools.

Plusieurs formules ont été proposées depuis Debye pour relier le moment dipolaire orientable $\mu_{or}$ de la molécule dans le vide aux constantes diélectriques limites $\varepsilon_0$ et $\varepsilon_\infty$.

Ces formules diffèrent par le champ interne adopté, et par la manière dont elles tiennent compte de la corrélation d'orientation des molécules entre elles (Pour une étude comparative, voir par exemple Smyth (78), Mandel (60) ou Böttcher (5)).

Debye :

$$\mu_{or}^2 = \frac{9kT}{4\pi N}\frac{M}{d}\left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right).$$

Kirkwood :

$$g\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N}\frac{M}{d}\left[\frac{(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)}{9\varepsilon_0} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right]$$

avec :

$$\mu = \mu_{or}\frac{(\varepsilon_\infty + 2)(2\varepsilon_0 + 1)}{3(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}$$

ou identiquement :

$$g\mu_{or}^2 = \frac{9kT}{4\pi N}\frac{M}{d}\left[\frac{(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)}{9\varepsilon_0} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right]\left(\frac{3}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2\left(\frac{2\varepsilon_0 + 1}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}\right)^2.$$

Fröhlich :

$$g\mu_{or}^2 = \frac{9kT}{4\pi N}\frac{M}{d}\frac{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_0 + 2)}{3\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)}\left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right)$$

$$= \frac{9kT}{4\pi N}\frac{M}{d}\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{9\varepsilon_0}\left(\frac{3}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2.$$

Quant à la formule d'Onsager-Böttcher elle est identique à celle de Fröhlich, mais avec $g = 1$.

Dans ces formules, $\mu_{or}$ est le moment dipolaire permanent orientable (dans le vide). T, M et $d$ ont les significations habituelles, $g$ est un « paramètre de corrélation » qui diffère de 1 dans la mesure où les mouvements de rotation des molécules voisines ne sont pas indépendants. N est le nombre de molécules par mole qui participent à la relaxation, il est donc souvent égal à $N_0$ nombre d'Avogadro. Cependant si comme dans le cas qui nous intéresse, seule une fraction $p$ des molécules présentes participe à la relaxation considérée, il sera égal à $pN_0$.

La formule de Debye n'a été établie que pour des solutions diluées. Quant à celle de Kirkwood, elle donne une polarisation (termes dans le crochet) qui ne s'annule pas lorsque $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_\infty$.

La formule de Fröhlich se ramène à celle de Debye si $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_\infty$, $g = 1$ (cas des solutions diluées). La seconde forme sous laquelle elle est écrite montre d'autre part qu'elle tend vers la formule de Kirkwood pour $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$, c'est-à-dire pour les liquides polaires purs. C'est donc elle que nous avons adoptée pour les calculs qui suivent. Des considérations théoriques que l'on trouvera dans l'article de Mandel (60) militent d'ailleurs en faveur de ce choix.

Nous allons, dans ce qui suit, appliquer la formule de Fröhlich au calcul de la fraction de molécules responsables du troisième domaine de dispersion des alcools étudiés. Si ces molécules sont les molécules libres (monomères) et les molécules liées par leur atome d'oxygène, leur nombre est égal au nombre de polymères d'ordre $n$ ($n = 1$ compris) soit, en concentration :

$$C\sqrt{\alpha} \text{ mole/litre.}$$

On a donc :

$$p = \sqrt{\alpha}.$$

Nous prendrons $g = 1$, c'est-à-dire que nous considérerons qu'aux fréquences du troisième domaine de dispersion, une molécule bout de chaîne n'entraîne pas dans sa rotation les autres molécules du polymère auquel elle appartient. Le moment orientable $\mu_{or}$ est très probablement le moment OH de la molécule. En effet, le moment OR est dirigé suivant le squelette hydrocarboné de la molécule, squelette qui comporte 6 à 12 atomes de carbone, et dont la réorientation exige une énergie d'activation certainement plus grande que celle du troisième domaine. En admettant que c'est bien le moment OH des bouts de chaîne qui est responsable du troisième domaine de dispersion, ce moment OH peut se réorienter soit en entraînant la molécule à laquelle il appartient dans une rotation autour de son grand axe, soit par rotation interne.

Il est difficile de choisir entre ces deux possibilités. Mizushima (64) indique une barrière de potentiel de 1 kcal pour la rotation interne envisagée. D'autre part, si la réorientation OH se faisait par rotation interne, la fréquence critique, à une température donnée, ne dépendrait pas du nombre de carbones de l'alcool ; en fait, elle en dépend. Il semble donc que la molécule tout entière se réoriente par rotation autour de son grand axe, l'énergie libre d'activation étant inférieure à celle de la rotation interne du fait d'une différence entre les entropies associées. Les deux positions possibles du moment OH correspondraient alors aux deux sens possibles du trièdre (H...O, OR, OH), la liaison hydrogène H...O avec la molécule voisine, ainsi que la direction de la

chaîne hydrocarbonée OR, restant inchangées. Ces deux orientations (qui correspondent aux directions privilégiées de la liaison hydrogène le long de l'orbitale non liante $p$ hybridisée de l'atome oxygène) sont séparées par une barrière de potentiel peu élevée (de l'ordre de 1 à 2 kcal, comme le montre le travail théorique de Schneider déjà cité).

En tout état de cause le moment orientable est le même dans les différentes hypothèses possibles, ce qui permet le calcul de la fraction de molécules responsables du troisième domaine. Ce moment orientable est $\mu_{or} = \mu_{OH} \sin \widehat{ROH}$.

En admettant (66) (81) $\mu_{OH} = 1,5$ Debye et $\widehat{ROH} = 105°$, on trouve $\mu_{or}^2 = 2,1 \text{ D}^2$.

La même valeur de $\mu_{or}^2$ convient pour les molécules à l'état de monomères (qui sont d'ailleurs en petit nombre) car il est probable qu'aux fréquences considérées elles ne peuvent s'orienter que par rotation autour de leur grand axe.

Nous avons donc calculé $\alpha$ à l'aide de la formule de Fröhlich avec $N = \sqrt{\alpha} N_0$. Les $\varepsilon_0$ et $\varepsilon_\infty$ ont été obtenus au chapitre II (Tableau II).

Tableau IV

| Alcool | $t$ °C | M/$d$ (cm³) | $\alpha$ | $f = 1/\sqrt{\alpha}$ | K (mole/litre) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-Hexanol-$n$ | 35 | 125 | 0,052 | 4,4 | 0,536 |
| | 0 | 121 | 0,017 | 7,7 | 0,161 |
| | — 50 | 116 | 0,0017 | 24 | 0,0155 |
| 1-Heptanol-$n$ | 50 | 144 | 0,067 | 3,9 | 0,625 |
| | 20 | 141 | 0,0306 | 5,7 | 0,263 |
| | 0 | 138,5 | 0,0152 | 8,1 | 0,125 |
| | — 15 | 136,5 | 0,0086 | 10,8 | 0 069 |
| | — 35 | 134,3 | 0,0034 | 17 | 0,027 |
| 1-Octanol-$n$ | 50 | 162,5 | 0,071 | 3,75 | 0,596 |
| | 20 | 157,5 | 0,0312 | 5,65 | 0,24 |
| | 0 | 155 | 0,016 | 7,9 | 0,118 |
| | — 15 | 152,5 | 0,0088 | 10,6 | 0,0566 |
| 1-Nonanol-$n$ | 50 | 179 | 0,071 | 3,75 | 0,54 |
| | 20 | 174,5 | 0,0318 | 5,6 | 0,221 |
| | 0 | 171,5 | 0,016 | 7,9 | 0,107 |
| 1-Décanol-$n$ | 25 | 190 | 0,044 | 4,8 | 0,293 |

les densités $d$ aux différentes températures sont tirées des ouvrages classiques (2). Le degré de polymérisation instantanée moyen $f$ est égal à $1/\sqrt{\alpha}$, et la constante d'équilibre K est donnée par $\frac{K}{C} = \frac{\alpha}{1-\sqrt{\alpha}}$. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau IV.

On voit que le degré de polymérisation moyen est compris, à 20° C, entre 5 et 6. Cette valeur peut être favorablement rapprochée de celles données par Mecke (63) pour quelques alcools voisins, à partir de mesures relatives de coefficients d'extinction dans l'infra-rouge effectuées par différents auteurs.

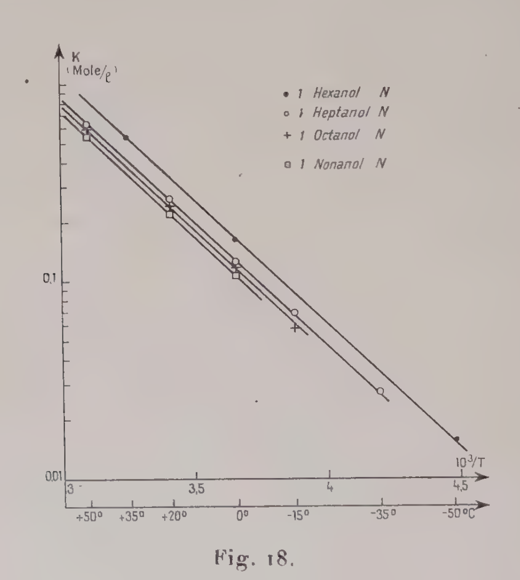



Fig. 18.

Quant à la constante d'équilibre, à une même température, elle varie peu pour les différents alcools étudiés. Signalons à ce propos que Mecke et Kreuzer (52) trouvent, également à partir de mesures infrarouges en solution diluée dans $CCl_4$, des constantes de dissociation comprises entre 0,30 et 0,33 mole/litre pour l'éthanol, le propanol et le butanol. Coggeshal et Sayer (11) trouvent par la même méthode une constante de dissociation égale à 0,35 mole/litre pour l'octanol. Ces auteurs posent d'ailleurs une constante de dissociation différente pour les dimères ; leurs mesures donnent pour cette constante 0,77 mole/litre. Etant donné le petit nombre de dimères dans les alcools purs, une telle distinction nous a semblé inutile dans le présent travail.

Nous avons, sur la figure 18, porté le logarithme de la constante d'équilibre K (tirée du tableau IV) en fonction de 1/T, pour les diffé-

rents alcools étudiés. Les courbes obtenues sont très sensiblement des droites parallèles. Leur pente indique une énergie de dissociation de 5,8 kcal/mole, valeur qui peut être rapprochée favorablement de la valeur de 6 kcal admise par Ketelaar (51) et par Pauling (66) pour l'énergie de la liaison hydrogène dans les alcools. Un calcul analogue à partir de mesures en infra-rouge à différentes températures n'a pas été fait pour les composés étudiés ici. Hoffmann (46) trouve pour le tertio-butanol dans $CCl_4$ 5,3 ± 0,5 kcal à partir de mesures portant sur la bande fine OH à 9600 Å. Enfin, Weltner et Pitzer (84) obtiennent 6 kcal pour l'énergie de la liaison H dans le méthanol, à partir de mesures de chaleur spécifique en phase vapeur. Nous pouvons ajouter, pour terminer, que dans notre calcul un choix différent de la formule donnant la polarisation pourrait modifier les valeurs de K, mais changerait finalement peu l'énergie de dissociation obtenue.

## CHAPITRE V

### Cinétique de l'association.

Nous étudierons ici les cinétiques de polymérisation et de dépolymérisation par liaisons hydrogène au sein des alcools envisagés, cinétiques qui se traduisent, à l'équilibre, par la constante de dissociation calculée au chapitre précédent.

**Constante de vitesse de dépolymérisation.** — La réaction de dépolymérisation s'écrit :

$$P_n \xrightarrow{k_1} P_{n-m} + P_m$$

ou :

$$OH \xrightarrow{k_1} O + H$$

[O], [H] sont respectivement les concentrations en O et H non liés par liaison H et [OH] la concentration en liaisons H, $k_1$ est la constante de vitesse de dépolymérisation, et par définition, on a alors :

$$\frac{-d[OH]}{[OH]} = k_1 dt$$

et $k_1$ est donc l'inverse de la durée de vie d'une liaison hydrogène.

Selon le modèle adopté précédemment, le temps de relaxation du premier domaine de dispersion diélectrique peut être assimilé à cette durée de vie. On peut pourtant se demander pourquoi l'énergie d'activation dudit domaine, qui est voisine de 8 kcal/mole dans les alcools étudiés ici, n'est pas purement et simplement égale à l'énergie de dis-

sociation de la liaison H, soit 6 kcal/mole à peu près. Nous pensons que l'on peut expliquer cet écart de la manière suivante :

Pour que la rupture d'une liaison hydrogène se traduise par un changement de la polarisation diélectrique, elle ne doit pas être suivie d'une recombinaison immédiate avec reformation du même polymère car alors l'orientation globale du moment total OH de ce polymère resterait inchangée. C'est dire que pour la rupture d'une liaison, H se reflète dans le premier domaine de dispersion, elle doit être accompagnée d'un éloignement suffisant des atomes O et H pour qu'une recombinaison immédiate ne puisse avoir lieu. Ce déplacement implique le franchissement de barrières de potentiel de viscosité qui viennent s'ajouter à la hauteur du puits de potentiel de la liaison hydrogène elle-même. Les barrières de potentiel de viscosité qui interviennent ainsi sont d'ailleurs d'autant plus élevées que le radical alkyl de la molécule d'alcool considérée est plus long.

A l'appui de cette interprétation, on peut noter que la barrière de potentiel du premier domaine qui est égale à 5,3 kcal pour le propanol, passe à 8,3 kcal pour l'hexanol, et à 8,9 kcal pour l'octanol. On remarque de plus que si le chiffre correspondant est 7.8 kcal pour le butanol normal, il n'est que 6,8 kcal pour l'isobutanol dont la forme est sensiblement plus proche de la forme sphérique. Remarquons de plus que le mouvement de déplacement que nous envisageons ici ne porte pas forcément sur l'ensemble d'un polymère, car celui-ci peut se déplacer par segments grâce aux rotations faciles autour des liaisons hydrogène

Nous supposerons donc $k_1 = 1/\tau_1$, $\tau_1$ étant le temps de relaxation du premier domaine de dispersion diélectrique, en admettant que ce temps est directement égal au temps de décroissance de la polarisation macroscopique, c'est-à-dire en admettant le champ interne d Onsager.

Nous avons ainsi dans le tableau V calculé $k_1 = 2\pi c/\lambda_{c1}$ à partir des longueurs d'onde critiques du premier domaine tirées des travaux des auteurs antérieurs.

**Constante de vitesse de polymérisation.** — Si $k_2$ est la constante de vitesse de la réaction de polymérisation :

$$P_{n-m} + P_m \overset{k_2}{\rightarrow} P_n,$$

la constante d'équilibre K est égale à $k_1/k_2$.

Le tableau V donne les valeurs de $k_2 = k_1/K$. On voit que la constante $k_2$ est du même ordre de grandeur pour tous les alcools étudiés ($10^{10}$ l.-mole$^{-1}$-s$^{-1}$). Elle croît relativement peu avec la température, mais pourtant plus vite que la température absolue. La théorie élémentaire (33) d'une réaction de combinaison sans énergie d'activation prédit cependant une variation proportionnelle à T. Nous pensons que cet écart est dû au fait que la réaction a lieu en milieu condensé, et

qu'il faut faire appel à une explication analogue à celle qui a été donnée plus haut pour la réaction de dissociation : étant donné l'action à assez grande distance qui est celle des forces électrostatiques qui sont responsables de la liaison hydrogène, la formation d'une nouvelle liaison

TABLEAU V

| Alcool | $t$ °C | $\lambda_c$ (cm) | $k_1$ ($10^{10}$ s$^{-1}$) | $k_2$ ($10^{10}$ l.mole$^{-1}$ s$^{-1}$) | $\tau_1$ ($10^{-10}$ s) | $\tau_3$ ($10^{-10}$ s) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 35 | 110 | 0,17 | 0,32 | 1,7 | (0,03) |
| $C_6$ | 0 | 555 | 0,034 | 0,21 | 4,4 | 0,04 |
| | — 50 | 8 000 | 0,0024 | 0,155 | 18 | 0,1 |
| | 50 | 79 | 0,24 | 0,38 | 1,4 | (0,03) |
| | 20 | 290 | 0,065 | 0,25 | 3,2 | 0,04 |
| $C_7$ | 0 | 710 | 0,0265 | 0,21 | 5,4 | 0,05 |
| | — 15 | 1 700 | 0,011 | 0,16 | 9,2 | 0,075 |
| | — 35 | 6 000 | 0,0031 | 0,11 | 21 | 0,11 |
| | 50 | 79 | 0,24 | 0,40 | 1,5 | (0,015) |
| $C_8$ | 20 | 330 | 0,057 | 0,24 | 3,7 | 0,025 |
| | 0 | 952 | 0,02 | 0,17 | 7,2 | 0,037 |
| | — 15 | 2 070 | 0,0091 | 0,16 | 10 | 0,05 |
| $C_9$ | 20 | 375 | 0,05 | 0,23 | 4,2 | 0,03 |
| | 0 | 1 310 | 0,0144 | 0,14 | 9,7 | 0,05 |

nécessite un mouvement de translation des atomes O et H réactifs, mouvement qui nécessite, pour les molécules (ou les segments de polymères) intéressées, le passage par-dessus des barrières de potentiel de viscosité. La viscosité qui intervient ainsi n'est d'ailleurs pas la viscosité macroscopique de l'alcool : celle-ci implique en effet certainement, entre autres processus, la rupture de certaines liaisons hydrogène. Or, la durée de vie des bouts réactifs et, par conséquent, le temps moyen pendant lequel la molécule effectue le mouvement de translation considéré, sont bien inférieurs à la durée de vie des liaisons hydrogène, comme on le verra plus loin. La viscosité moléculaire qui intervient pour gêner la réaction de polymérisation est donc plus vraisemblablement voisine de la viscosité des hydrocarbures analogues, mais la barrière de potentiel correspondante dépend de la température, car celle-ci influe sur la longueur des polymères.

**Durée de vie des dipôles libres.** — La constante de vitesse de polymérisation $k_2$ permet de calculer immédiatement la durée de vie moyenne des dipôles libres. Pour que le troisième domaine de dispersion diélectrique puisse être interprété, comme nous l'avons fait, par la relaxation des dipôles libres, il faut évidemment que la durée de vie moyenne de ceux-ci soit nettement supérieure au temps de relaxation expérimental de ce troisième domaine.

Si l'on considère dans chacun des polymères les extrémités réactives, c'est-à-dire les atomes O et H non liés par liaison hydrogène, la réaction de polymérisation peut s'écrire :

$$O + H \xrightarrow{k_2} OH$$

avec la même constante de vitesse $k_2$.

On a donc :

$$-d[H] = k_2[O][H]dt.$$

la concentration des atomes d'oxygène libres est égale à la concentration en polymères, c'est-à-dire $C\sqrt{\alpha}$.

La durée de vie $\tau_{II}$ des dipôles libres est donc égale à $1/k_2C\sqrt{\alpha}$.

On verra, d'après le tableau V, que $\tau_{II}$ est toujours nettement supérieur à $\tau_3$, temps de relaxation du troisième domaine de la dispersion diélectrique, comme il se doit pour la cohérence de notre interprétation.

## CHAPITRE VI

### Association et polarisation statique.

Il est bien connu que les alcools présentent dans un champ électrique statique une polarisation d'orientation anormalement élevée.

C'est ce que montre le tableau VI, qui permet de comparer moments dipolaires dans le vide et constantes diélectriques statiques pour les alcools qui nous intéressent et pour les bromures d'alkyl correspondants (6) (16) (17) (18) (40) (41) (42) (43) (44) (55) (56) (77).

Cette polarisation statique élevée des alcools liquides a été attribuée à leur état d'association. Nous allons en donner dans ce qui suit une interprétation quantitative, que rend possible la connaissance du degré d'association obtenue au chapitre IV.

On a vu plus haut que Kirkwood, suivi par Fröhlich a introduit en facteur dans le calcul de la polarisation d'orientation, un paramètre $g$

it paramètre de corrélation, qui rend compte de la non-indépendance es mouvements d'orientation des dipôles. Il a donné un calcul approché e $g$ dans les alcools, en supposant que chaque molécule est reliée à

TABLEAU VI

| Nombre de carbones | Alcool | | | Bromure | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | μ (Debye) | $\varepsilon_0$ | | μ (Debye) | $\varepsilon_0$ | |
| 6 | 1,64 | 12,7 | à 20° C | 1,97 | 5,82 | à 25° C |
| 7 | 1,64 | 11,7 | | 2,15 ? | 5,33 | |
| 8 | 1,64 | 10,3 | | 1,96 | 5,0 | |
| 9 | 1,6 | 9,1 | | 1,89 | 4,74 | |
| 10 | 1,6 | 7,7 | à 25° C | 1,90 | 4,44 | |
| 12 | | 6,8 | | | 4,07 | |

eux molécules voisines par liaison hydrogène, et fait ainsi partie d'une haîne infinie (degré de polymérisation infini). Il suppose, en outre, que s liaisons hydrogène sont rigides (propriétés « valentielles » signalées lus haut) mais que la rotation est libre autour de chacune d'elles ; est-à-dire que toutes les positions angulaires sont également probables. obtient ainsi pour $g$ une valeur constante égale à 2,57. Cole et annhauser (20) ont repris son calcul et donnent $g = 2,40$.

Cependant les résultats expérimentaux montrent que le paramètre $g$ écroît quand la température croît. Il apparaît donc que l'approximation e Kirkwood n'est pas valable, et qu'il faut tenir compte de la diminu-on du degré de polymérisation quand croît la température. C'est ce u'ont fait Cole et Dannhauser (20) dans un travail récent : en attribuant es valeurs vraisemblables à l'énergie et à l'entropie de l'association ydrogène, ils obtiennent une variation correcte de $g$ avec la tempéra-re : les valeurs qu'ils calculent croissent de 1 aux hautes températures 2,40 aux basses températures. Mais les valeurs expérimentales sont eaucoup plus élevées (3,5 à basse température). La variation qu'ils tiennent est donc correcte, non les valeurs absolues.

Nous pensons que pour expliquer les valeurs élevées de $g_{exp}$ il faut noncer à l'hypothèse de Kirkwood selon laquelle la rotation autour s liaisons hydrogène est libre. On doit supposer que, dans les poly-ères que constituent les chaînes de liaisons hydrogène, la position trans t favorisée, ce qui en moyenne augmente le moment dipolaire $\Sigma\overrightarrow{OH}$ s polymères, et par conséquent le paramètre de corrélation $g$.

Dans un polymère en chaîne, la statistique du moment électrique

quadratique moyen et celle de l'écart quadratique moyen (carré de distance des bouts de chaine) constituent deux problèmes étroiteme liés. Cette statistique, dans le cas où la rotation de chacun des chaîno par rapport à son voisin n'est pas libr a été donnée par Benoît et Sadron ( (4) (72). Ces auteurs tiennent compte la restriction de rotation entre de chaînons immédiatement voisins. introduisant un paramètre $\eta = \overline{\cos}$ $\varphi$ définissant la position angulaire d' chaînon sur son cône de valence ($\varphi$ = pour la position trans) (fig. 19).

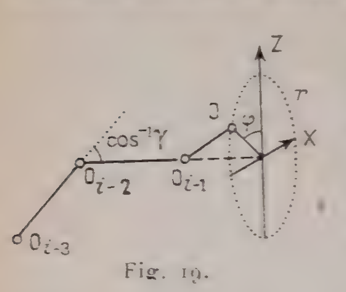


Fig. 19.

Pour établir la statistique de chaîne on doit connaître le cosin moyen de l'angle de deux chaînons quelconques, soit $\overline{\vec{l}_i\vec{l}_j}$, $\vec{l}_i$ et $\vec{l}_j$ éta respectivement les vecteurs unitaires du $i^{ème}$ et du $j^{ème}$ chaînon.

Benoît et Sadron ont montré que l'on a :

$$\overline{\vec{l}_i\vec{l}_j} = a\lambda_1^{j-i} - b\lambda_2^{j-i}$$

où $\lambda_1$ et $\lambda_2$ sont racines de l'équation :

$$\lambda^2 - \gamma(1 - \eta)\gamma - \eta = 0$$

et où :

$$a = \frac{\gamma - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}, \qquad b = \frac{\gamma - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

$\gamma$ étant le cosinus du supplément de l'angle de valence (angle de l' des chaînons avec le suivant).

Dans les alcools les chaînes de polymères sont constituées par chaînes de liaisons hydrogène. $\gamma = \cos(\pi - \widehat{\mathrm{H...OH}})$. A un insta donné les molécules sont réparties entre des polymères d'ordres différen Nous allons calculer le moment quadratique moyen d'un polymè d'ordre $n$, et après sommation sur l'ensemble des polymères, le pa mètre de corrélation $g$.

Le dipôle porté par la $i^{ème}$ molécule du polymère se décompose en dipôle OH et un dipôle OR. Si $\vec{l}_i$ est le vecteur unitaire le long de liaison O — H ... O, on peut écrire le moment OH sous la forme :

$$\vec{\mu}_{\mathrm{OH},i} = u\vec{l}_i.$$

Le dipôle OR se trouve sensiblement dans le plan bisecteur de l'an H — O ... H. Sa composante dans le plan H OH peut s'écrire :

$$\vec{\mu}_{\mathrm{Rh},i} = v(\vec{l}_{i-1} - \vec{l}_i)$$

tandis que sa composante perpendiculaire à ce plan peut être mise sous la forme :

$$\vec{\mu}_{Rv,i} = w(\vec{l}_{i-1} \wedge \vec{l}_i) .$$

Les coefficients constants $u$, $v$, $w$ peuvent être calculés facilement à partir des valeurs des moments en unité Debye, et à partir des différents angles de valence connus. Nous avons admis plus haut que $\vec{\mu}_{Rv}$, composante perpendiculaire au plan O — H ... O, s'orienterait indépendamment, par changement de sens du trièdre (O — H, OR, O ... H), en contribuant au deuxième domaine de dispersion.

On a donc pour le moment quadratique total d'un polymère d'ordre $n$ :

$$\overline{\vec{\mu}^2} = nw^2 + \overline{(\vec{\mu}_1 + \dots \vec{\mu}_i + \dots \vec{\mu}_n)^2}$$
$$= nw^2 + \overline{\sum_{i=1}^{i=n}\sum_{j=1}^{j=n} \vec{\mu}_i\vec{\mu}_j}$$

avec :

$$\vec{\mu}_i = \vec{\mu}_{OH,i} + \vec{\mu}_{Rh,i} = v\vec{l}_{i-1} + (u - v)\vec{l}_i.$$

En utilisant la statistique des produits scalaires $\overline{\vec{l}_i \vec{l}_j}$ donnée plus haut, on trouve finalement pour le moment quadratique moyen du polymère :

$$\overline{\vec{\mu}^2} = p\lambda_1^{n-1} - p'\lambda_2^{n-1} + qn - r$$

où :

$$p = u^2 \frac{2a\lambda_1^2}{(1 - \lambda_1)^2} + 2v(u - v)a\lambda_1$$

$$p' = u^2 \frac{2b\lambda_2^2}{(1 - \lambda_2)^2} + 2v(u - v)b\lambda_2$$

$$q = u^2 \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}\frac{1 + \eta}{1 - \eta} + w^2$$

$$r = u^2 \frac{2(\gamma + 2\eta + \gamma\eta^2)}{(1 - \gamma)^2(1 - \eta)^2} + 2v(u - v).$$

Les polymères d'ordre $n$ sont au nombre de $C\frac{\alpha_n}{n} = C\alpha(1 - \sqrt{\alpha})^{n-1}$ par litre, $\alpha$ étant la fraction de molécules libres, C la concentration. La somme moyenne des carrés des moments, à laquelle est proportionnelle la polarisation observée, est donc par mole :

$$\mathfrak{M}^2 = \sum_{n=1}^{n=\infty} \overline{\vec{\mu}^2}\alpha(1 - \sqrt{\alpha})^{n-1}$$

$$= \alpha[p\sum_{n=1}^{n=\infty}(\lambda_1[1-\sqrt{\alpha}])^{n-1} - p'\sum_{n=1}^{n=\infty}(\lambda_2[1-\sqrt{\alpha}])^{n-1}$$

$$+ q\sum_{n=1}^{n=\infty}n(1-\sqrt{\alpha})^{n-1} - r\sum_{n=1}^{n=\infty}(1-\sqrt{\alpha})^{n-1}].$$

Les sommes convergent car $(1-\sqrt{\alpha})$, $\lambda_1$ et $|\lambda_2|$ sont inférieurs à 1, et l'on obtient :

$$g = \frac{\overline{\mathfrak{M}^2}}{\vec{\mu}_0^2} = \frac{1}{\mu_0^2}\left[\frac{p\alpha}{1-\lambda_1(1-\sqrt{\alpha})} - \frac{p'\alpha}{1-\lambda_2(1-\sqrt{\alpha})} - r\sqrt{\alpha} + b\right]$$

$\mu_0$ étant le dipôle de la molécule isolée. On peut vérifier que pour $\alpha = 1$ (pas d'association) $g = 1$. D'autre part pour des degrés de polymérisation très élevés ($\alpha \to 0$) $g$ ne croît pas indéfiniment mais tend vers une limite égale à $q/\mu_0^2$ ce que confirment les mesures effectuées à basse température.

Les valeurs de $\alpha$ aux différentes températures et pour les différents alcools ont été obtenues plus haut (tableau IV). L'étude des travaux antérieurs (23) (80) (81) (82) (83) nous a permis d'adopter les valeurs suivantes pour les paramètres géométriques et électriques :

Angle $\overline{\text{H} - \text{O} \ldots \text{H}} = 109°$ ($\gamma = \cos\ (\pi - \overline{\text{H} - \text{O} \ldots \text{H}}) = 1/3$)

$\widehat{\text{HOR}} = 105°$ (57).

Moment OH = 1,5 Debye (57).

Moment OR = 1,2 Debye (57) :

$$\mu_0 = |\overrightarrow{\text{OH}} + \overrightarrow{\text{OR}}| = 1{,}65 \text{ Debye}.$$

Seul est inconnu *a priori* le paramètre $\eta$ qui rend compte du fait que la position trans est favorisée dans les polymères, *mais nous avons constaté qu'il suffit, pour toutes les températures et pour les différents alcools étudiés, d'une seule valeur $\eta$ pour ajuster à quelques p. 100 près les valeurs calculées de g aux valeurs expérimentales.* C'est ce que montre le tableau VII, dans lequel ces dernières ont été obtenues à l'aide de la formule de Fröhlich à partir des valeurs de $\varepsilon_{01}$ données par divers auteurs (18) (19) (58) (65) (70), et en prenant pour $\varepsilon_\infty$ les valeurs du palier HF du troisième domaine de dispersion obtenu dans ce travail ($\varepsilon_{\infty 3}$).

La valeur trouvée pour $\eta$ est 0,35. On peut noter qu'elle est voisine du chiffre de 0,30 donné par Marchal et Benoit (61), également grâce à des mesures de moments électriques pour des polymères stables (polyoxyméthylène glycols et polyoxyméthylène glycols diéthoxylés).

Le fait que $\eta$ ne semble pas dépendre de la température dans les

alcools indique que c'est surtout à cause d'effets stériques que la position trans est favorisée. C'est ce que suggère aussi le fait que la valeur limite de $g$ aux basses températures est plus élevée dans les alcools ramifiés que dans les alcools linéaires (20).

TABLEAU VII

| Alcool | $t$ °C | $\sqrt{\alpha}$ | $\mathfrak{M}^2 = g\,\mu_2$ (Debye²) | $g$ calc. | $g$ exp. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-Hexanol-$n$ | 35 | 0,23 | 6,58 | 2,42 | 2,58 |
| | 0 | 0,13 | 7,92 | 2,91 | 2,92 |
| | — 50 | 0,0415 | 9,53 | 3,50 | 3,2 |
| 1-Heptanol-$n$ | 50 | 0,258 | 6,35 | 2,34 | 2,39 |
| | 20 | 0,175 | 7,38 | 2,72 | 2,80 |
| | 0 | 0,123 | 8,02 | 2,95 | 3,0 |
| | — 15 | 0,0925 | 8,53 | 3,13 | 3,13 |
| | — 35 | 0,0586 | 9,17 | 3,37 | 3,30 |
| 1-Octanol-$n$ | 50 | 0,266 | 6,27 | 2,31 | 2,39 |
| | 20 | 0,1765 | 7,38 | 2,72 | 2,77 |
| | 0 | 0,126 | 7,96 | 2,93 | 2,99 |
| | — 15 | 0,094 | 8,50 | 3,12 | 3,10 |
| 1-Nonanol-$n$ | 50 | 0,266 | 6,27 | 2,31 | — |
| | 20 | 0,178 | 7,24 | 2,66 | 2,70 |
| | 0 | 0,126 | 7,96 | 2,93 | 2,98 |
| 1-Décanol-$n$ | 25 | 0,21 | 6,63 | 2,44 | 2,46 |

## CONCLUSIONS

L'analyse de nos mesures et leur interprétation concurremment avec celles de travaux antérieurs font ressortir les points suivants, relatifs à l'état liquide des alcools étudiés :

1) Après le premier domaine de dispersion qui est bien connu (il est situé dans l'hertzien et est du type Debye), la deuxième région de dispersion (en ondes décimétriques) présente une structure compliquée. Il semble même que le principe de superposition (addition linéaire des contributions de processus de relaxation indépendants en parallèle) ne s'y applique pas toujours.

2) Nous expliquons cette anomalie sur la base du modèle microcristallin des alcools liquides : les molécules d'alcool sont en effet associées par formation de chaînes de liaisons hydrogène entre oxygènes et protons des fonctions alcools. Ces « polymères » ont une longueur finie, et ils se détruisent et se reconstituent constamment. On est ainsi en présence d'une réaction de polymérisation et de dépolymérisation à l'équilibre. La réorientation dipolaire s'effectue alors par des processus en série et non en parallèle : rupture d'une liaison hydrogène suivie de la réorientation « visqueuse » du dipôle ainsi libéré partiellement.

3) Les alcools étudiés montrent dans l'ultrahertzien lointain (vers $\lambda = 1$ cm et en dessous) un troisième domaine de dispersion dipolaire qui n'était pas antérieurement connu. L'amplitude de ce domaine est faible, mais croît avec la température. Sa fréquence critique croît assez lentement avec la température, ce qui indique que la barrière de potentiel s'opposant au processus de réorientation dipolaire est relativement basse (de l'ordre de 2,3 kcal/mole). Les dipôles responsables de ce domaine n'ont donc qu'une interaction assez faible avec le milieu environnant.

4) Nous avons attribué ce troisième domaine à l'orientation des dipôles qui ne se trouvent pas, à un instant donné, à l'intérieur des polymères labiles (molécules en bout de chaîne et molécules à l'état de monomères). Pour vérifier cette hypothèse nous avons mesuré, à deux températures, les longueurs d'onde critique de solutions diluées d'heptanol dans l'heptane : nous avons bien trouvé les mêmes valeurs que pour le troisième domaine de l'heptanol pur.

5) Il est alors possible de calculer aux différentes températures le pourcentage de molécules libres, le degré de polymérisation moyen et la constante de dissociation (supposée unique) de l'équilibre de polymérisation $P_n + P_m \leftrightarrows P_{n+m}$. On en déduit une valeur de l'énergie de la liaison hydrogène dans ces alcools (# 6 kcal/mole).

6) En admettant avec MM. Bauer et Magat que le temps de relaxation du premier domaine de dispersion mesure la durée de vie des liaisons hydrogène, on peut, puisque l'on connaît aussi la constante d'équilibre, atteindre toute la cinétique de l'équilibre dynamique de l'association.

7) La connaissance du degré de polymérisation moyen aux différentes températures nous permet de calculer des valeurs théoriques du « paramètre de corrélation » $g$ qui exprime la valeur élevée de la polarisation d'orientation des alcools. Ces valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

---

## BIBLIOGRAPHIE


(1) E. Bauer. — *Cahiers de Phys.*, 1944, n° 20, 1, n° 21, 21.
(2) F. Beilstein. — *Handbuch der Organischen Chemie.*
(3) H. Benoit. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1947, **44**, 18.
(4) H. Benoit. — *J. Polym. Sci. USA*, 1948, **3**, 376.
(5) C. J. F. Böttcher. — *Theory of Electric Polarisation.* Londres, 1951, Elsevier.
(6) F. H. Branin Jr. et C. P. Smyth. — *J. Chem. Phys. USA*, 1952, **20**, 1121.
(7) C. Brot. — *J. Chim. Phys. Fr.* 1956, **53**, 451.
(8) C. Brot, M. Magat et Mme L. Reinisch. — Das Relaxations-verhalten der Materie. *Kolloid Zeit. Dtsch.*, 1953, **134**. Voir tableau p. 125.
(9) M. Bruma. — *C. A. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 42.
(10) M. Bruma. — *Thèse*, 1952, Paris.
(11) N. D. Coggeshall et E. L. Saier. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, **73**, 5414.
(12) R. H. Cole. — *J. Chem. Phys. USA*, 1955, **23**, 493.
(13) R. H. Cole et K. S. Cole. — *J. Chem. Phys. USA*, 1941, **9**, 341.
(14) R. H. Cole et D. W. Davidson. *J. Chem. Phys. USA*, 1952, **20**, 1389.
(15) G. E. Crouch. — *J. Chem. Phys. USA*, 1948, **16**, 364.
(16) R. W. Crowe et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1098.
(17) R. W. Crowe et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4009.
(18) M. P. Curtis, P. L. McGeer, G. B. Ruthmann et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 644.
(19) Mme R. Dalbert. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1953, **50**, 329.
(20) W. Dannhauser et R. H. Cole. — *J. Chem. Phys. USA*, 1955, **23**, 1762.
(21) D. J. Denney et R. H. Cole. — *J. Chem. Phys. USA*, 1955, **23**, 1767.
(22) P. Drüde. — *Z. Phys. Chem.*, 1897, **23**, 267.
(23) J. M. Dunoyer. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 41.
(24) R. Dunsmuir et J. G. Powles. — *Philos.*, 1946, **37**, 747.
(25) Eckert. — *Ber. dtsch. phys. Ges.*, 1913, **15**, 307.
(26) Errera. — *J. Phys. Radium*, 1924, **5**, 304.
(27) R. Freymann, Mme M. Freymann et J. Le Bot. — *J. Phys. Radium*, 1948, **9**, n° 10, 1 *d.*
(28) H. Frohlich. — *Theory of Dielectrics.* Oxford, 1949, Clarendon Press.
(29) Fischer. — *Zeit. für Naturforsch. Dtsch.*, 1949, **4** A, 707.
(30) P. Girard et P. Abadie. — *C. R. Acad. Sci.*, 1932, **195**, 119.
(31) P. Girard et P. Abadie. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, **12**, 207.
(32) P. Girard et P. Abadie. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42** A, 40.
(33) S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring. — *The Theory of Rate Processes*, 1941, McGraw-Hill Co., New York.
(34) J. Häfflin. — *Arch. Sci. Phys. et Nat. S.*, 1946, **28**, 19.
(35) G. H. Haggis, J. B. Hasted et T. J. Buchanant. — *J. Chem. Phys. USA*, 1952, **20**, 1452.
(36) G. G. Harvey. — *J. Chem. Phys. USA*, 1939, **7**, 878.
(37) F. X. Hassion et R. H. Cole. — *Nature G.-B.*, 1953, **172**, 213.

(38) F. X. Hassion et R. H. Cole. — *J. Chem. Phys. USA*, 1955, **23**, 1756.
(39) J. B. Hasted. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1953, **50**, C 35.
(40) E. J. Hennelly, W. M. Heston Jr. et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem Soc.*, 1948, **70**, 4102.
(41) W. M. Heston Jr., A. D. Franklin, E. J. Hennelly et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3447.
(42) W. M. Heston Jr., E. J. Hennelly et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4093.
(43) W. M. Heston Jr., E. J. Hennelly et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem Soc.*, 1950, **72**, 99.
(44) W. M. Heston Jr., E. J. Hennelly et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem Soc.*, 1950, **72**, 2071, 3443.
(45) A. von Hippel. — *Dielectrics and Waves*. New York, John Wiley and Sons, 1954.
(46) Hoffmann. — *Z. Phys. Chem.*, 1943, **53**, 179.
(47) F. Horner, T. A. Taylor, R. Dunsmuir, J. Lamb et W. Jackson. — *J. Inst. electr. Engrs. G.-B.*, 1946, **93**, 53, 111.
(48) W. Jackson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42** A, 91.
(49) W. Kauzmann. — *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **14**, 12.
(50) M. Kempter et R. Mecke. — *Z. Phys. Chem.*, 1940, **46** B, 229.
(51) J. A. A. Ketelaar. — *Chemical Constitution*. Amsterdam, 1953, Elsevier Company.
(52) J. Kreuzer et R. Mecke. — *Z. Phys. Chem.*, 1941, **49** B, 309.
(53) W. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, 1948, **31**, 1259.
(54) W. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 2057.
(55) L. M. Kushner, R. W. Crowe et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1950, **72**, 1091.
(56) H. L. Laquer et C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70** 4097.
(57) J. Le Bot et S. Le Montagner. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 1017.
(58) A. Lebrun. — *Ann. Phys. Fr.*, 1955, **10**, 16.
(59) M. Magat. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1948, **45**, 93.
(60) M. Mandel. — *Bull. Soc. Chim. France*, juillet-août 1955, 1018.
(61) J. Marchal et H. Benoit. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1955, **52**, 818.
(62) *Mass. Inst. of Techn. Technical report*, 1950, XXXVI.
(63) R. Mecke. — *Z. Electrochem.*, 1948, **52**, 269.
(64) S. I. Mizushima. — *Structure of Molecules and internal Rotation*. New York, 1954, Academic Press.
(65) C. Oppenheim. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 377.
(66) L. Pauling. — *The Nature of Chemical Bond*. New York, 1945, Cornell University Press, Ithaca.
(67) F. Perrin. — *J. Phys. Radium*, 1934, **5**, 497.
(68) J. Ph. Poley. — *Appl. Sci. Res. B. Netherl.*, 1955, **4**, 173.
(69) Potapenko. — *Troudi Inst. Phys. Kristographie*. Moscou, 1926, **6**.
(70) L. Reinisch. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1954, **51**, 113.
(71) S. Roberts et A. von Hippel. — *J. appl. Phys.*, 1946, **17**, 610.
(72) Ch. Sadron. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1946, **43**, 145.
(73) W. G. Schneider. — *J. Chem. Phys. USA*, 1955, **23**, 26.
(74) Seeberger. — *Ann. Physik Dtsch.*, 1933, **16**, 77.

(75) *Selected Values of Properties of Hydrocarbons and related compounds*, 1955.
(76) F. A. Smith et E. C. Creitz. — *J. Res. nation. Bur. Stand. USA*, 1951, **46**, 145.
(77) C. P. Smyth. — *Colloque sur la polarisation de la matière*. Paris, C.N.R.S., 1949.
(78) C. P. Smyth. — *Dielectric Behaviour and Structure*. New York, McGraw-Hill Book Co., 1955.
(79) Szymanowski. — *J. Chem. Phys. USA*, 1933, **1**, 809.
(80) *Tables annuelles de constantes et données numériques*, par P. Debye et H. Sack. Paris, 1937 et 1939, Hermann.
(81) *Tables Landholt-Bornstein*, **3**.
(82) K. Tauer et W. Lipscomb. — *Acta Crystallogr.*, 1952, **5**, 606.
(83) Voigtlander et Tetzner. — *Naturwissenschaften, Dtsch.*, 1955, **42**, 95.
(84) W. Weltner et K. S. Pitzer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2606.

*Le Gérant :* G. Masson.

Dépôt légal : 1957, 4e trimestre, n° d'ordre 2637. Masson et Cie, éditeurs, Paris
Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566). Laval, n° 3651. — 12-1957.

# DU DÉPLACEMENT GÉNÉRAL VERS LE ROUGE DES RAIES DU SPECTRE SOLAIRE

Par E. FINLAY-FREUNDLICH
(St. Andrews).

## Introduction.

Voici près de vingt-cinq ans que, dans le tome XIX des *Annales de Physique*, F. Croze publiait un historique aussi approfondi que complet des tentatives faites jusqu'alors pour prouver l'existence d'un déplacement général vers le rouge de toutes les raies du spectre solaire, comme cela avait été avancé par la théorie générale de la relativité. Il était amené à tirer des conclusions peu optimistes : les recherches considérables effectuées pendant de longues années par de nombreux savants n'avaient apporté aucune preuve convaincante de l'hypothèse de ce déplacement général. Il exprimait, cependant, l'espoir que, dans un proche avenir, les observations entreprises par St. John au Mont-Wilson nous mettraient à même de nous prononcer sur ce problème d'une façon définitive.

Néanmoins, le quart de siècle qui vient de s'écouler ne témoigne que de bien peu de progrès vers une solution, alors que l'état général des connaissances scientifiques s'est considérablement modifié. Au premier stade des recherches la question était de décider entre la théorie d'Einstein et celle de Newton. A présent l'immense majorité des savants reconnaît la supériorité des principes sur lesquels est fondée la théorie générale de la relativité. Les concepts fondamentaux en semblent désormais établis de façon indiscutable, à la fois par des considérations purement théoriques et par l'explication complète qu'elle a donnée de l'anomalie relevee dans le mouvement orbital de Mercure. De plus la déflexion subie par la lumière aux abords du soleil est certainement incompatible avec une loi newtonienne du mouvement.

Par contre il serait vain de vouloir ignorer deux faits, à savoir :



ation périodique bimestrielle.

1) que l'application des principes de la théorie générale de la relativité aux phénomènes de l'émission et de la propagation de la lumière (c'est-à-dire aux phénomènes de déplacement vers le rouge des raies du spectre solaire et de déflexion de la lumière) n'a encore abouti à aucune confirmation quantitative satisfaisante. Bref, que la théorie ne semble pas être capable d'expliquer entièrement la réaction des phénomènes électromagnétiques aux effets de la gravitation ;

2) qu'au cours de ces dernières décades le développement de la théorie des quanta et sa promotion au rang de branche fondamentale de la physique moderne a creusé un gouffre entre la théorie d'Einstein, reposant essentiellement sur la conception des champs classiques, et la théorie des phénomènes exprimés en quanta dont relèvent l'émission et la propagation des photons. Aussi les difficultés rencontrées chaque fois que l'on a cherché à vérifier la théorie d'Einstein quant aux phénomènes de la lumière peuvent fort bien être le signal d'alarme avertissant que l'on approche de ce gouffre encore infranchi et qui divise la physique moderne. Vu dans la perspective de cette opposition fondamentale, le problème du déplacement général vers le rouge de toutes les raies solaires a pris un intérêt considérable. Décider une fois pour toutes si cet effet existe ou n'existe pas est devenu une question cruciale.

## Évolution du problème depuis 1925.

Nous n'avons pas l'intention ni ne pouvons dans les limites de cet article entreprendre une discussion aussi détaillée que celle que M. Croze a faite des divers travaux qui ont cherché à établir l'existence du déplacement général vers le rouge. Une discussion aussi détaillée n'est d'ailleurs pas nécessaire pour dissiper les incertitudes qui demeurent. Ceci pour la raison que les faits suivants sont reconnus de façon indiscutable. On n'a aucune preuve directe de l'existence d'un déplacement général vers le rouge des raies du spectre solaire répondant à la formule $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2,12 \times 10^{-6}$. Les résultats obtenus montrent que près du centre du soleil les raies révèlent un déplacement vers le rouge variant de 0 aux trois quarts de la valeur prévue. Les variations de raie à raie sont de beaucoup supérieures à ce qu'elles devraient être, compte tenu des erreurs d'observation accidentelles. A proximité du bord on remarque une augmentation soudaine et rapide du déplacement vers le rouge de toutes les raies. Pour $\theta = 80^0$ — $\theta = 0^0$ au centre et $\theta = 90^0$ au bord — les valeurs présentent des écarts analogues à ceux obtenus au centre, un grand nombre d'entre elles étant considérablement supérieures à l'effet théorique prévu. Limitées à l'étude du bord, les observations d'Evershed indiquent que les déplacements vers le rouge atteignent,

dans cette région, le double de la valeur prévue par la théorie générale de la relativité. Aussi faut-il, pour soutenir l'existence de ce déplacement relativiste invoquer la présence de trois effets indépendants (par ailleurs établis empiriquement) qui se superposeraient pour donner les déplacements observés. Ces effets seraient :

*a*) le déplacement général vers le rouge, dont prouver l'existence est le principal objet de la recherche,

*b*) des courants radiaux de l'atmosphère solaire, réduisant par des effets Doppler, sur la plus grande partie du disque, les déplacements vers le rouge observés, et enfin

*c*) un effet particulier au bord, produisant les fortes valeurs observées près de celui-ci ; là en effet, quand $\theta$ se rapproche de 90°, les effets Doppler dus aux courants radiaux ne devraient plus se faire sentir.

Point n'est besoin d'insister sur le fait que cette interprétation des observations ne saurait apporter une preuve empirique convaincante à l'appui de la théorie générale de la relativité. Telle était cependant la situation qu'apparemment il fallait accepter à la suite des observations effectuées par St. John au Mont-Wilson en 1928.

La contribution suivante vint de Potsdam où des observations furent recueillies en 1930. Elles se bornaient à mesurer les déplacements relatifs des raies solaires le long de douze rayons, d'un point proche du centre jusqu'à proximité du bord, et cela sans aucune référence aux longueurs d'ondes terrestres étalons standards. Les principaux résultats obtenus étaient :

1) l'accroissement du déplacement vers le rouge au fur et à mesure que l'on se rapproche du bord est le même de quelque côté que ce soit que l'on s'en approche ;

2) cet accroissement n'obéit pas à une loi cosinus, comme il le devrait, si les effets Doppler réduisaient réellement un déplacement constant vers le rouge.

En 1934 M. A. Hunter à son tour s'empara du sujet. Il résumait les résultats qu'il avait obtenus en ces mots : « Aucune hypothèse avancée jusqu'à présent ne saurait rendre compte de tous les faits... Toute nouvelle explication maintenant la validité du déplacement relativiste devra rendre compte de l'excès de ce déplacement au bord et de son insuffisance au centre, ainsi que de la forme de la fonction représentant le changement de longueur d'onde présenté par une raie de Fraunhofer entre le centre et le bord du soleil. » C'est là simplement sous une forme différente la répétition des remarques déjà faites.

Rien non plus de fondamentalement nouveau dans les conclusions auxquelles arrive Mlle Adam (Oxford) dont la série d'observations (la plus récente et la plus exacte qui soit) publiée en 1948 repose sur

l'étude de quatorze raies solaires bien définies et choisies proches de 6 100 Å. Nous n'entrerons pas ici dans les détails de cette contribution : elle sera en effet à la base d'un nouvel examen du problème que nous étudions, examen qui sera l'objet des pages qui vont suivre.

## Remarques sur l'état présent des recherches.

Au premier stade des recherches, on croyait que, à côté des effets Doppler dus aux déplacements radiaux, des effets de pression dans l'atmosphère solaire et l'influence d'une dispersion anormale étaient responsables des forts déplacements vers le rouge des raies solaires. Depuis lors, grâce à la théorie de l'ionisation des atmosphères stellaires, dont les bases furent jetées par M. N. Saha et qui fut remarquablement améliorée par Fowler et Milnes, on a reconnu que la pression de l'atmosphère solaire est fort inférieure à ce que l'on anticipait. On peut donc négliger d'une manière générale les déplacements dus à la pression dans une discussion portant avant tout sur le problème de l'existence ou de la non-existence du déplacement relativiste vers le rouge ; la même remarque s'applique à la dispersion anormale.

Aussi les seuls effets jusqu'ici établis de façon satisfaisante et en apparence susceptibles d'affecter systématiquement l'aspect du déplacement relativiste, sont les déplacements dus aux effets Doppler. Puisque le premier de ces déplacements s'élève à $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2.12 . 10^{-6}$, pour que disparaisse le déplacement prévu vers le rouge, il faudrait, dans tous les cas où les raies ne révèlent aucun déplacement vers le rouge qui soit mesurable, des déplacements radiaux effectifs de l'ordre de 0,5 km/sec. Mlle Adam avance un argument de poids lorsqu'elle remarque que des déplacements de cette intensité ne sont pas compatibles avec la structure généralement admise de l'atmosphère solaire. On a émis cependant des doutes (Schröter) sur ce que cet argument pouvait avoir de réellement concluant. Quoi qu'il en soit, il est à peine nécessaire d'examiner ce chapitre en détail, car le fait vraiment essentiel est que, même si on considère les effets Doppler comme des éléments perturbateurs masquant l'existence du déplacement général vers le rouge, une interprétation satisfaisante de ces déplacements demeure impossible à moins d'admettre encore un troisième et hypothétique effet, l'effet du bord. Ce qui signifie que quelque argument que l'on avance pour ou contre la reconnaissance de l'influence des déplacements radiaux de l'atmosphère solaire sur le déplacement relativiste, on doit invoquer l'existence d'un nouvel effet *ad hoc* compensatoire pour obtenir une interprétation satisfaisante des faits observés.

Il apparaît donc préférable, afin d'avoir de meilleures chances d'arri

ver à une compréhension définitive du problème, de ne pas se demander quels effets il faut supposer pour que l'on puisse conclure à l'existence du déplacement relativiste, bien que celle-ci soit masquée par la superposition d'autres effets. Il convient plutôt de se demander, sans parti pris, quel est le caractère du déplacement vers le rouge, tel qu'il se manifeste dans les observations. Sommes-nous à même d'interpréter ce que nous avons observé ? La réponse à ces questions doit contenir la réponse au problème principal qui nous occupe.

Tel est l'angle sous lequel l'auteur de cet article a abordé le problème en collaboration avec E. G. Forbes. Les paragraphes qui suivent donnent un aperçu des premiers résultats de cette enquête.

## Reconsidération d'observations antérieures sur le déplacement vers le rouge.

La série d'observations la plus précieuse est celle publiée par Mlle Adam en 1948. Bien que limitée à seulement quatorze raies solaires bien définies et proches de 6 100 Å, elle a été obtenue avec un équipement très moderne et très puissant. Elle donne pour chaque raie

TABLEAU I

*Déplacements moyens observés pour chaque raie, unité $10^{-3}$ Å*

| Position du disque | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sin θ | | | 0,000 | 0,577 | 0,769 | 0,884 | 0,918 | 0,959 | 0,984 |
| Longueur d'onde | El. | Int. | | | | | | | |
| 6 013,5 | Mn | 6 | + 2,8 | 3,8 | 3,3 | 4,2 | 4,3 | 5,0 | 11,2 |
| 6 016,6 | Mn | 6 | 5,1 | 5,8 | 3,8 | 5,0 | 6,3 | 9,8 | 12,3 |
| 6 021,8 | Mn | 6 | 6,5 | 7,0 | 6,0 | 7,5 | 7,0 | 10,0 | 14,2 |
| 6 024,1 | Fe | 7 | 2,5 | 1,5 | 4,0 | 2,8 | 4,5 | 7,7 | 9,0 |
| 6 027,1 | Fe | 4 | 9,6 | 8,7 | 8,8 | 7,0 | 11,8 | 14,7 | 16,8 |
| 6 042,1 | Fe | 3 | 7,6 | 9,3 | 9,5 | 11,3 | 11,0 | 13,2 | 18,5 |
| 6 056,0 | Fe | 5 | 2,5 | 3,5 | 3,0 | 3,5 | 6,0 | 7,3 | 11,5 |
| 6 065,5 | Fe | 7 | 7,2 | 7,8 | 7,8 | 9,7 | 10,2 | 12,0 | 14,5 |
| 6 108,1 | Ni | 6 | 1,3 | — 0,3 | — 0,7 | 1,3 | 2,7 | 3,0 | 8,3 |
| 6 122,2 | Ca | 10 | 6,3 | 7,5 | 7,3 | 9,5 | 10,7 | 11,2 | 14,0 |
| 6 200,3 | Fe | 6 | 5,5 | 5,7 | 7,3 | 7,2 | 6,8 | 10,5 | 13,8 |
| 6 219,3 | Fe | 6 | 3,2 | 3,8 | 4,7 | 2,8 | 7,0 | 7,8 | 10,8 |
| 6 265,1 | Fe | 5 | 9,8 | 10,3 | 9,0 | 10,0 | 12,2 | 12,2 | 19,2 |
| 6 270,2 | Fe | 3 | 0,4 | 0,3 | — 0,7 | 0,5 | 0,3 | 3,2 | 7,0 |

les variations exactes subies par le déplacement vers le rouge en sept points échelonnés le long de chaque rayon à partir du centre, $\theta = 0$, pour se diriger vers le bord jusqu'à $\theta = 80°$. Les observations de

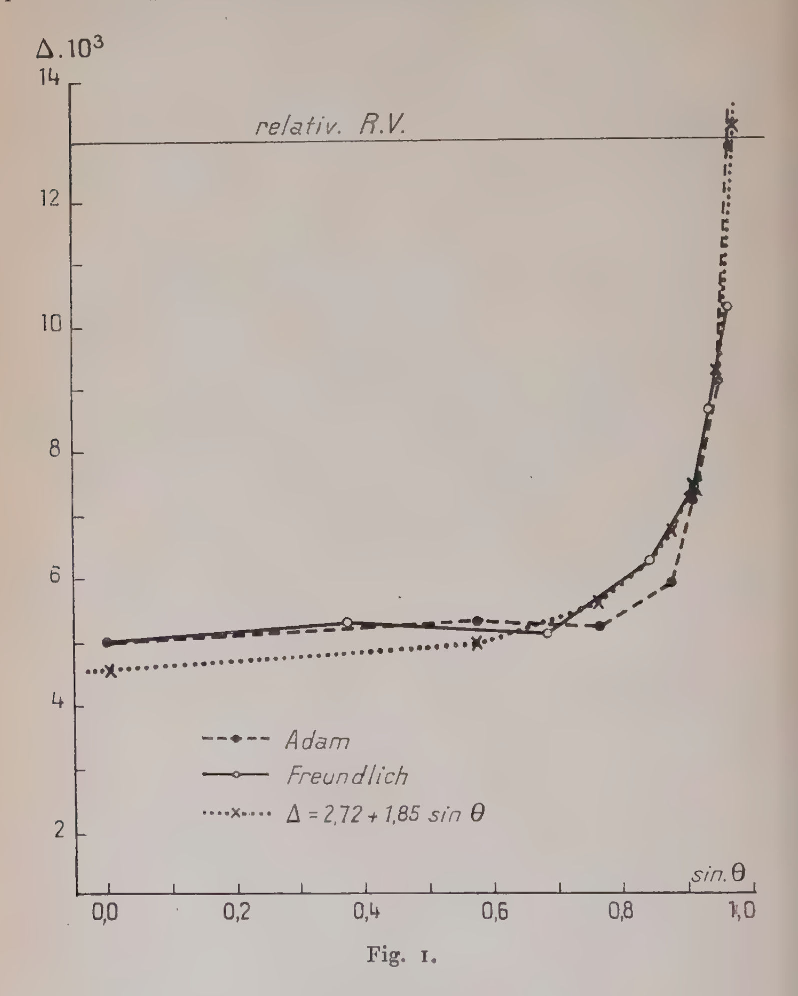



Fig. 1.

Potsdam, mentionnées ci-dessus, avaient déjà établi que l'accroissement du déplacement à mesure que l'on se rapproche du bord suit la même fonction le long de chaque rayon.

La figure 1 montre que la loi de cet accroissement est la même pour les deux séries d'observations. Etant donné que la série obtenue à Potsdam ne comprenait aucune référence aux longueurs d'ondes terrestres,

on a corrigé les observations des deux sources de manière à les faire coïncider au centre du soleil (fig. 1).

Les matériaux recueillis à Oxford comprennent en tout 658 observations ; chaque raie a été observée 11 fois au centre et 6 fois à chacune des 6 autres positions échelonnées le long du rayon. On en a déduit 98 (14 × 7) valeurs moyennes de ce déplacement ; elles sont reproduites au tableau I. L'erreur probable pour chacune des valeurs de ce tableau n'excède guère $1 \times 10^{-3}$ Å.

En dépit de cela, les déplacements vers le rouge observés varient de + 0.4 × $10^{-3}$ à 9,8 × $10^{-3}$ Å au centre du soleil et de 7,0 × $10^{-3}$ à 19.2 × $10^{-3}$ Å près du bord.

La valeur prévue par la théorie générale de la relativité devrait être constante sur toute la largeur du disque, et s'élever pour ce groupe de raies à 12,9 × $10^{-3}$ Å.

Tout d'abord, on peut prouver que les variations plus grandes que prévues, présentées par les déplacements pour chacune des positions le long du rayon, révèlent un caractère systématique, exprimant une réalité physique ou bien dû à des erreurs instrumentales. On peut déduire cela directement du fait que les variations des valeurs correspondantes de n'importe quelle paire de raies solaires (comme par exemple les valeurs relevées pour les deux dernières raies n$^{os}$ 13 et 14 de longueurs d'onde 6 265,1 et 6 270,2 Å) demeurent, dans les limites des erreurs accidentelles, identiques pour chacune des sept positions. Ceci apparaît clairement dans le tableau suivant :

Tableau II

| Différences entre les déplacements. . . | Sin θ = 0 | 0,577 | 0,769 | 0,884 | 0,918 | 0,959 | 0,984 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Raie n° 13 moins raie n° 14. . . . | + 9,4 | + 10,0 | + 9,7 | + 9,5 | + 11,9 | + 9,0 | + 12,2 |

Par conséquent les variations des déplacements observés d'une raie à l'autre ne présentent pas le caractère d'erreurs accidentelles ; chaque raie doit donc être traitée comme une série indépendante d'observations.

Deuxièmement les valeurs du tableau I montrent que, au centre, les plus faibles valeurs du déplacement correspondent aux plus faibles valeurs à θ = 80°, et que parallèlement la plus forte valeur relevée au centre, c'est-à-dire 9,8 × $10^{-3}$, correspond à la plus forte valeur

relevée près du bord, c'est-à-dire 19,2. Cette correspondance est valable pour toutes les raies. La différence $\Delta\lambda_{\theta=80} - \Delta\lambda_{\theta=0} = 7{,}9 \pm 0{,}2 \times 10^{-3}$ Å est, pour autant que l'exactitude des observations permet de l'estimer, constante pour toutes les raies. Ce deuxième fait indique clairement que les observations sont d'un caractère composite. Cependant, cela ne saurait tenir à un effet du bord, c'est-à-dire à un effet limité au bord, qui serait superposé à un « arrière-plan » encore inconnu de déplacements vers le rouge. La valeur centrale permet déjà de déterminer si la limite atteinte au bord sera supérieure ou inférieure à la valeur moyenne du déplacement vers le rouge constaté près du bord. Le caractère fonctionnel de cet accroissement, c'est-à-dire de cette composante du dépla-

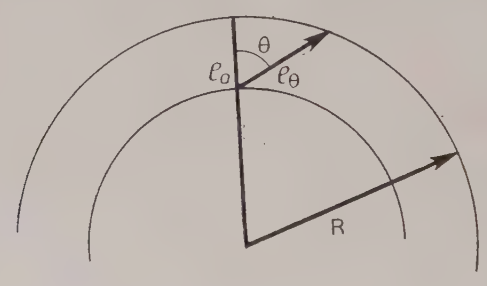



Fig. 2.

cement qui produit l'accroissement brutal relevé près du bord, est donné par l'expression $\Delta\lambda_l \times f\left(\theta, \frac{R}{l_0}\right)$ où $\Delta\lambda_l$ représente sa valeur pour $\theta = 0$ au centre du disque (voir fig. 1 où sec θ remplace $f\left(\theta, \frac{R}{l_0}\right)$ ; les deux fonctions ne diffèrent de façon appréciable que lorsque $\theta > 80°$). $f\left(\theta. \frac{R}{l_0}\right) = \frac{l_\theta}{l_0}$ mesure la longueur géométrique de la trajectoire qu'un photon, émergeant de l'atmosphère solaire à la profondeur $l_0$ et émis sous un angle θ (voir fig. 2) doit parcourir à travers l'atmosphère. Pour de grands écarts, une grande gamme de valeurs de $\frac{R}{l_0}$ on trouve, aussi longtemps que $\frac{R}{l_0} \gg 1$, des valeurs de $\Delta\lambda$ pour lesquelles $\Delta\lambda_i . f\left(\theta. \frac{R}{l_0}\right)$ est égal à $8.10^{-3}$ Å, tout en représentant remarquablement bien l'accroissement du déplacement vers le rouge pour chacune des positions s'échelonnant à partir du centre. La valeur de $\frac{R}{l_0}$ doit être fixée en sorte que le déplacement vers le rouge converge pour $\theta = 90°$ à la limite des observations. Si l'on admet les résultats d'Evershed, selon lesquels pour $\theta = 90°$ les déplacements vers le rouge atteignent des

valeurs presque doubles de celle du déplacement relativiste, c'est-à-dire 0,025 Å, $\frac{R}{l_0}$ doit être choisi proche de $10^2$. Ce qui signifie que cette région critique, où, à proximité du soleil, la lumière subit une perte d'énergie $\Delta\lambda_i . f\left(\theta \frac{R}{l_0}\right)$, est de l'ordre de la hauteur de la chromosphère, c'est-à-dire $10^4$ km environ.

Aussi les observations pour chaque raie $r$ furent-elles soumises séparément à une équation des moindres carrés :

$$\Delta\lambda_{obs}^{(r)} = \Delta\lambda_c^{(r)} + \Delta\lambda_i . f\left(\theta . \frac{R}{l_0}\right),$$

en choisissant $\frac{R}{l_0} = 10^2$. R étant le rayon du soleil. On obtient le résultat suivant $\Delta\lambda_i = 2{,}04 \pm 0{,}04 . 10^{-3}$ Å, chaque raie apportant pratiquement la même valeur au terme réciproque $\Delta\lambda_i$. Les écarts par rapport à la valeur moyenne $2{,}0 . 10^{-3}$ n'excèdent pas $\pm\ 5 , 10^{-4}$ Å ; cependant comme il sera montré plus loin dans cet article, même ces petites déviations sont probablement en partie réelles, en partie dues aux différences de $l_0$ d'une raie à l'autre.

Le second terme $\Delta\lambda_c^{(r)}$ représente une correction minime mais caractéristique de chaque raie et constante aussi pour tout le disque du soleil. Une telle correction constante $\Delta\lambda_c^{(r)}$ doit être formulée, car il subsiste des différences entre les longueurs d'ondes solaires et les longueurs d'ondes terrestres étalons, qui peuvent même atteindre 10 . $10^{-3}$ Å. Pour les quatorze raies considérées le terme $\Delta\lambda_c^{(r)}$ varie effectivement de $-\ 2{,}4 . 10^{-3}$ à $+\ 6{,}6 . 10^{-3}$ Å. Si le déplacement relativiste constant existait, les valeurs obtenues auraient dû se trouver groupées autour de la valeur $+\ 12{,}9 . 10^{-3}$ Å au lieu de se trouver groupées autour de la valeur moyenne $+\ 2{,}4\ 10^{-3}$ Å.

La formule $\Delta\lambda_{obs} = \Delta\lambda_c + \Delta\lambda_i . f\left(\theta . \frac{R}{l_0}\right)$ rend parfaitement compte des observations. De plus amples détails sont donnés sur ces résultats dans *Ann. d'Astrophysique*, 1957. La somme des carrés des résidus (obs.-calc.) s'élève pour les 98 valeurs du tableau I à 86 . $10^{-3}$ Å, d'où la présence de résultats résiduels moyens inférieurs à l'erreur probable, à savoir 0,7 . $10^{-3}$ Å. Une différence très petite mais apparemment systématique et de l'ordre de 1 . $10^{-3}$ Å apparaît lorsque $\theta$ avoisine 60° : ceci pourrait, cependant, être dû à des erreurs d'observation, car les travaux de Potsdam ne révèlent pas une déviation semblable mais suivent harmonieusement la courbe pour sec $\theta$ (voir fig. 1).

En résumé, une structure simple est révélée par l'analyse des observations faites sur les déplacements vers le rouge des raies solaires, analyse effectuée ici à partir des quatorze raies mentionnées. Superposé à

de faibles déplacements constants $\Delta\lambda_c^{(r)}$, probablement dus à la définition incertaine des longueurs d'ondes étalons ou à de petits déplacements physiques produits par des effets de pression ou par des effets Stark, on trouve un terme réciproque $\Delta\lambda_i . f\left(\theta . \frac{R}{l_0}\right)$ ainsi appelé car il indique une perte d'énergie subie par chaque photon au moment critique du voisinage avec le soleil, perte proportionnelle à la longueur de la trajectoire parcourue dans cette région critique. Aucune explication théorique n'a encore été fournie d'un tel effet. Rien donc n'indique un déplacement constant vers le rouge de l'ordre de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2,12.10^{-6}$, comme il avait été prédit par la théorie de la relativité.

## Nouvel examen d'autres résultats d'observation.

Les résultats obtenus jusqu'à présent ont souffert principalement de ce que les observations ont été limitées à un très petit nombre de raies solaires confinées dans un champ étroit de 250 Å, situé aux environs de 6100 Å. On n'a pas encore effectué d'observations couvrant un vaste champ de longueurs d'onde et permettant l'étude du comportement fonctionnel des déplacements vers le rouge le long du disque solaire. La nécessité s'en fait sentir de façon pressante, pour qu'on puisse établir avec certitude la nature des déplacements observés.

Toutes les observations précédentes sur les déplacements vers le rouge des raies solaires ont été pratiquement réexaminées (voir notre seconde publication dans *Ann. Astrophysique*). La contribution la plus précieuse a été apportée par la vaste série d'observations faites par W. Adams en 1910 avec le télescope-tour du Mont-Wilson. Cette série comprend 470 raies ; elle donne seulement les valeurs au centre et au bord mais ces dernières ont été recueillies si près du bord que $\theta$ atteint la valeur de 86° ; le coefficient $f\left(\theta . \frac{R}{l_0}\right)$ atteint 8,9. Les effets systématiques, dépendant de la longueur de la trajectoire parcourue par les photons, s'accroissent considérablement, si bien que même si le déplacement vers le rouge dépendant de cette trajectoire est, près du centre du disque, seulement de 2 à $3 \times 10^{-4}$ Å, il reste néanmoins suffisamment important pour être détecté près du bord. Etant donné que W. Adams donne seulement les valeurs au centre et au bord, ses travaux ne permettent pas l'étude de l'accroissement fonctionnel vers le bord ; toutefois le terme réciproque $\Delta\lambda_i$ peut, lui-même, être déduit avec la plus grande exactitude de la formule $\Delta\lambda_i = \frac{\Delta\lambda \text{ limb} - \Delta\lambda \text{ centre}}{f(\theta = 86°) - f(\theta = 0°)}$ le second terme $\Delta\lambda_c^{(r)}$, étant donné qu'il est constant sur toute l'étendue

u disque disparaît, lorsque l'on fait les différences. Naturellement eci ne reste vrai que si l'on admet que la représentation des déplacements obtenus dans la section précédente de cet article reste valable our la vaste série d'observations faites par W. Adams, série qui étend de 3 748 à 6 569 Å. Par ailleurs cette série d'observations est ıffisamment importante pour permettre une discussion à part des

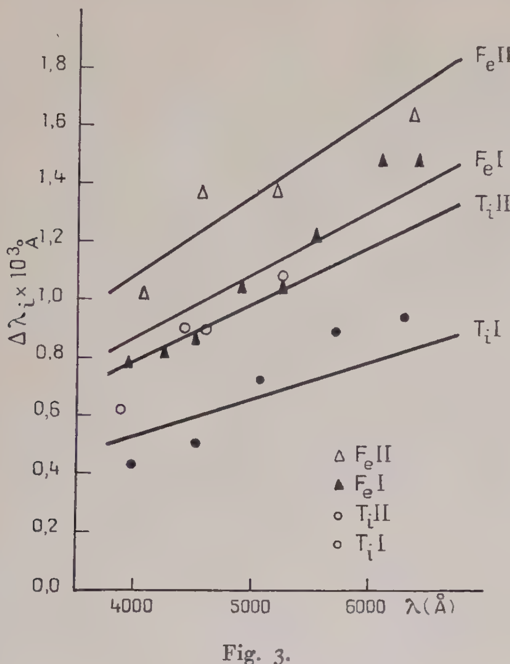



Fig. 3.

ies solaires FeI et FeII, des raies TiI et TiII, ... (voir notre second artie dans *Ann. d'Astrophysique*). En tout 306 raies furent utilisées ; discussion portait sur les valeurs moyennes des déplacements au ntre et au bord combinant, séparément pour chaque élément, des roupes de raies voisines. Les valeurs résultantes Δ des déplacements au ntre et au bord furent soumises à une équation des moindres carrés $= a.\lambda$, $a$ représentant une constante non encore déterminée. La gure 3 reproduit les résultats de ces calculs. Ils révèlent deux faits sentiels, à savoir :

1) et cela avec une très grande exactitude, que les déviations des leurs observées par rapport à la ligne droite calculée dépassent rare-

ment $2.10^{-4}$ Å, ce qui s'accorde avec la constance de $\frac{\Delta\lambda_i}{\lambda}$ et corrobore l
caractère fondamental du terme réciproque $\Delta\lambda_i$ ;

2) que les graphiques montrent d'une façon indéniable que le term
réciproque $\Delta\lambda_i$ s'accroît par augmentation du potentiel d'excitatior
c'est-à-dire par accroissement de la température de la couche de l'atmo
sphère solaire d'où émerge la raie. W. Adams avait déjà mentionné c
fait.

On avait, auparavant, déduit d'observations sur les étoiles à tempé
rature élevée, les premiers éléments indiquant que la lumière issue d'un
étoile subit une perte d'énergie qui peut être représentée par le term
réciproque $\Delta\lambda_i$ (*Phil. Mag.* 1954, 45, 303). Les observations ste
laires indiquaient que les déplacements vers le rouge sont proportior
nels à $T^4$, c'est-à-dire à la densité du champ de radiation, T étant l
température effective des étoiles en question. On a montré aussi qu
cette hypothèse pouvait s'appliquer aux déplacements vers le rouge de
raies solaires. Ces nouveaux résultats obtenus à partir des observatior
de W. Adams confirment les conclusions antérieures par rapport auss
à la dépendance vis-à-vis de la température. Si l'on accepte la repré
sentation première de $\Delta\lambda_i = A.\ IT^4.l$, la différence entre la ligne droit
correspondant aux valeurs observées pour FeI et la ligne droite corres
pondant à TiI exige une augmentation de température de l'ordre d
800° (c'est-à-dire un passage de 4 400° à 5.200°) entre les deux couche
dont TiI et FeI émergent respectivement. La stratification des tempé
ratures, telle qu'elle est généralement reconnue, correspond à de
valeurs de cet ordre. Cependant les résultats actuels peuvent être inte
prétés seulement comme une première reconnaissance tentée vers u
champ encore inexploré.

Finalement l'accroissement d'environ $5.10^{-4}$ Å, que $\Delta\lambda_i$ subit e
passant de la raie TiI à la raie TiII, fait qu'il est probable que les di
férences entre les valeurs de $\Delta\lambda_i$ obtenues pour les 14 raies étudié
dans la série d'Oxford puissent, bien que ne dépassant pas $\pm 5.10^{-}$
(voir § 4), être aussi de véritables différences dues à des potentie
d'excitation variables de raie à raie. Ceci est probable, car la somm
des résidus s'élève de $86.10^{-3}$ Å à $95.10^{-3}$ Å, si l'on emploie la valeu
moyenne $\overline{\Delta\lambda_i} = 2{,}0.10^{-3}$ pour trouver les résidus, au lieu de rédui
chaque raie avec sa propre valeur spécifique pour $\Delta\lambda_i$.

## Conclusions.

L'objet de cet examen a été de débarrasser le problème du déplac
ment vers le rouge, c'est-à-dire le problème de l'interaction de l'éne
gie du champ de radiation et du champ de gravitation quand les ph

ons émergent d'un corps céleste, des restrictions théoriques trop rigides qui ont entravé les progrès de la recherche.

A la question de savoir si les raies solaires révèlent un déplacement constant vers le rouge représenté par l'équation $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2{,}12.10^{-6}$ on pourra répondre définitivement quand on disposera de résultats d'observations de haute précision qui :

1) couvrent un vaste champ de longueurs d'onde,

2) suivent l'accroissement fonctionnel du déplacement à partir du centre jusqu'à se rapprocher, le long du rayon solaire, le plus près possible du bord, et

3) soient basés sur des raies dont les potentiels d'excitation soient bien connus.

Il n'est pas nécessaire d'amasser un grand nombre d'observations; le plus important est la nécessité d'analyser soigneusement les résultats indépendamment de toute restriction théorique rigide. Les observations actuellement disponibles ne confirment pas l'existence d'un déplacement général vers le rouge, comme prévu par la théorie générale de la relativité. Un effet de ce caractère et de cette grandeur ne saurait cadrer avec les résultats obtenus à moins de supposer l'influence d'autres effets purement hypothétiques à tous points de vue : c'est appliquer la méthode de Procuste que de chercher ainsi à toute force à faire coïncider observations et théorie. L'analyse sans parti pris de ces observations révèle le caractère relativement simple, bien que non interprétable théoriquement, les déplacements révélés par l'observation.

Je suis très obligé à M. B. Lafourcade pour son amabilité à traduire mon manuscrit anglais en français.

---

# ÉTUDE DES CHAMPS TENSORIELS SANS CONDITION SUPPLÉMENTAIRE [1]

Par TZOU Kuo-Hsien

SOMMAIRE



[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Pari pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue 22 février 1956.

## INTRODUCTION

La théorie quantique des particules élémentaires consiste à associer à chaque espèce de particules un champ soumis à la quantification. Les particules se distinguent de la masse propre, de la charge, du spin, du moment magnétique, etc. Le spin est un facteur prédominant dans le choix du champ associé. Etant le moment cinétique propre des particules, le spin est, à la différence de la masse propre et de la charge, une propriété physique intimement liée à la conception de l'espace-temps. Par conséquent, il constitue un facteur essentiel dans la détermination de la structure du champ associé en ce qui concerne sa variance relativiste et la description de son évolution dans l'espace-temps.

Si l'on se borne aux théories linéaires, il existe deux modes de description dans la théorie des particules. Il y a d'abord la description ou formulation corpusculaire, où les particules manifestent clairement leur aspect corpusculaire. Dans cette formulation, il existe un opérateur hamiltonien qui est comparable à la fonction hamiltonienne du corpuscule classique. Puis, l'équation d'ondes, qui décrit l'évolution du mouvement de la particule, est une équation différentielle du premier ordre en $\partial/\partial t$. Dans la théorie relativiste des particules, cette équation peut s'exprimer par :

$$(\gamma_\lambda \partial_\lambda + \varkappa)\psi(x) = 0, \qquad \text{(A)}$$

où $\hbar\varkappa/c$ est la masse propre de la particule considérée. Les $\gamma_\lambda$ sont quatre matrices qui obéissent à une certaine algèbre non commutative. $\psi(x)$ est la fonction d'ondes. Toutes les particules à spin (spin entier ou demi-entier) peuvent être formulées dans cette description [7] [8] [19]. Aux particules différentes correspondent des matrices obéissant à des règles algébriques différentes et des fonctions d'ondes de variance différente.

D'autre part, pour les particules de spin entier, il y a un second mod
de description, la description ou formulation ondulatoire, où les part
cules manifestent directement leur aspect d'ondes ou aspect de cham
Les équations qui décrivent leur évolution, les équations du cham
sont maintenant essentiellement des équations différentielles du secon
ordre en $\partial/\partial t$. La théorie type de ce mode de description est l'électr
dynamique de Maxwell-Lorentz ou l'électrodynamique quantique pou
les photons.

En généralisant la théorie de Maxwell-Lorentz en ce qui concerne
la masse propre et la variance relativiste des variables de champ, o
arrive à formuler toutes les particules de spin total entier dans le cad
de la formulation ondulatoire [11] [12] [18] [23] [25]. Dans la mécan
que relativiste des particules, l'opérateur différentiel fondamental d
second ordre est $\square - \varkappa^2$. Les équations de champ doivent donc être d
équations du type dalembertien :

$$(\square - \varkappa^2)\Psi(x) = 0. \quad (1$$

Les variables du champ, $\Psi(x)$, sont des tenseurs. Malgré leur aspe
très simple, les équations du type (B) ne correspondent pas à des thé
ries simples au point de vue physique. En fait, pour qu'un tel cham
tensoriel puisse représenter une certaine espèce de particules ayant u
spin total bien défini, il doit remplir certaines conditions suppléme
taires, qui sont de deux sortes : les unes renfermant des dérivées pr
mières du tenseur (divergences), les autres étant constituées par d
simples relations algébriques (traces) [11] [12] [25].

On a démontré que les deux modes de description des particules d
spin total entier sont équivalents [8] [20]. La description corpusc
laire (A) convient spécialement à l'étude des problèmes où les particul
prennent l'aspect de corpuscules, comme dans la diffusion d'un phot
par un méson, celui-ci se comportant comme un corpuscule de sp
total 0 ou 1. La description ondulatoire (B) au moyen des tenseu
convient mieux pour traiter les problèmes où les particules ont u
aspect d'ondes, comme dans l'échange des mésons virtuels entre l
nucléons, mécanisme envisagé pour expliquer les forces nucléaires.

Dans la théorie générale des particules à spin, la théorie la pl
systématique et la plus complète est la théorie de fusion
M. L. de Broglie [8]. Pour les spins entiers, il y a les champs de sp
maximum entier, qui sont tous composés des états de plusieurs spi
totaux différents. Par exemple, le champ de spin maximum 1 est co
posé d'un champ vectoriel de divergence nulle donc de spin total 1
d'un champ pseudoscalaire de spin 0. Le champ de spin maximum
se compose d'un champ de spin total 2, de trois champs de spin 1 et
deux champs de spin 0 [8] [30], et tous ces champs composants so
des champs tensoriels remplissant les conditions de divergence et
trace nulles.

La situation est tout à fait pareille dans le cas des champs tensoriels qui obéissent à des équations du type (B) mais ne remplissent aucune condition supplémentaire. A part les champs scalaire et pseudoscalaire, les composantes d'un tel champ tensoriel sont toujours trop nombreuses pour une description irréductible d'un certain spin bien défini. En fait, tout comme les champs de spin maximum entier de la théorie de fusion, ces champs tensoriels sont également tous composés de plusieurs spins totaux différents. Par exemple, un champ vectoriel sans condition supplémentaire se compose d'un champ vectoriel de divergence nulle de spin 1 et d'un champ scalaire de spin 0 [31]. Il est donc semblable au champ de spin maximum 1 à l'égard des états de spin, bien que ces deux champs soient différents au point de vue de la variance tensorielle de la composante de spin 0. Nous allons étudier ces champs tensoriels sans condition supplémentaire à propos des états de spin et des interactions avec les champs spinoriel et électromagnétique. Malgré la ressemblance de ces champs avec les champs de spin maximum entier de la théorie de fusion en ce qui concerne les états de spin, nous n'avons pas démontré si les deux groupes de champs sont équivalents. Nous pensons cependant qu'il y aurait certain lien étroit entre eux.

Dans la présente étude, nous allons adopter le formalisme multitemporel de la théorie des champs [27] [28] [29]. C'est grâce à ce formalisme manifestement covariant que l'on peut effectuer une étude générale et complète de la décomposition des états de spin des champs tensoriels sans condition supplémentaire.

## CHAPITRE PREMIER

### Champs vectoriel et pseudovectoriel en interaction avec un champ spinoriel

1. ***Formalisme langragien***. — Nous commençons la présente étude par les cas les plus simples des champs tensoriels à étudier et par les interactions les plus simples : champs v. et p. v. (¹) en interaction avec un champ spinoriel de Dirac par trois couplages linéaires en les variables du champ v. ou p. v. ou en leurs dérivées premières. Soit $A_\lambda$ un vecteur ou un pseudovecteur (tenseur antisymétrique de rang 3). Nous nous bornerons aux champs non chargés, les composantes de $A_\lambda$ sont donc quatre fonctions réelles de l'espace-temps (²). Elles sont des varia-

(¹) s. (scalaire), p. s. (pseudoscalaire), v. (vectoriel), p. v. (pseudovectoriel), t. (tensoriel), p. t. (pseudotensoriel).

(²) L'étude se généralise facilement au cas des champs chargés en leur attribuant des variables complexes.

bles indépendantes, parce que les champs ne seront soumis à aucun condition supplémentaire. Désignons par $\psi$ le spineur du champ spino riel. Alors, en l'absence d'interaction, la fonction lagrangienne d champ v. ou p. v. et celle du champ spinoriel sont respectivement :

$$L^{(A)} = -\frac{1}{2}(\partial_\lambda A_\rho \partial_\lambda A_\rho + \varkappa^2 A_\lambda A_\lambda). \quad (1\text{-}1$$

$$L^{(\psi)} = -\frac{\hbar c}{2}\bar{\psi}(\gamma_\lambda \partial_\lambda + \varkappa_0)\psi + \frac{\hbar c}{2}(\partial_\lambda \bar{\psi}\gamma_\lambda - \varkappa_0 \bar{\psi})\psi. \quad (1\text{-}2$$

Ici $\{\gamma_\lambda, \gamma_\rho\} = 2\delta_{\lambda\rho}$ et $\bar{\psi} = \psi^+\gamma_4$. Pour introduire des interactions entr les champs, nous prenons en considération trois couplages qui son linéaires en $A_\lambda$ ou en ses dérivées premières. Nous prenons donc pour l lagrangien d'interaction :

$$L' = \varkappa^{-1} s X + j_\lambda A_\lambda + \frac{\varkappa^{-1}}{2} m_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho} - \frac{\varkappa^{-2}}{2} s^2, \quad (1\text{-}3$$

où :

$$X = \partial_\lambda A_\lambda, \qquad F_{\lambda\rho} = \partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda,$$

$$s = f\bar{\psi}a\psi, \qquad j_\lambda = e\bar{\psi}a_\lambda\psi. \qquad m_{\lambda\rho} = g\bar{\psi}a_{\lambda\rho}\psi.$$

Ici $a$, $a_\lambda$, $a_{\lambda\rho}$ sont égaux respectivement à 1, $i\gamma_\lambda$, $\sigma_{\lambda\rho}$ dans le cas v. e à $i\gamma_5$, $i\gamma_5\gamma_\lambda$, $i\gamma_5\sigma_{\lambda\rho}$ dans le cas p. v. $\left(\sigma_{\lambda\rho} = \frac{1}{2i}[\gamma_\lambda, \gamma_\rho]\right.$ et $\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ $f$, $e$, $g$ sont les constantes de couplage (constantes réelles). Les troi premiers termes représentent respectivement les couplages s., v. et ou p. s., p. v. et p. t. Le self-couplage ($\sim s^2$) du champ spinoriel es introduit pour permettre une décomposition complète des états de spi du champ $A_\lambda$ en ce qui concerne l'interaction avec $\psi$. Le lagrangie total du système des champs est enfin $L = L^{(A)} + L^{(\psi)} + L'$.

Du lagrangien L, on déduit les équations suivantes des champ considérés :

$$(\square - \varkappa^2)A_\lambda = \varkappa^{-1}\partial_\lambda s - j_\lambda - \varkappa^{-1}\partial_\rho m_{\lambda\rho}, \quad (1\text{-}4$$

$$(\gamma_\lambda \partial_\lambda + \varkappa_0)\psi = K\psi/\hbar c, \qquad \partial_\lambda \bar{\psi}\gamma_\lambda - \varkappa_0\bar{\psi} = -\bar{\psi}K/\hbar c, \quad (1\text{-}5$$

où :

$$K = \varkappa^{-1} f a(X - \varkappa^{-1}s) + e a_\lambda A_\lambda + \frac{\varkappa^{-1}}{2} g a_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho}.$$

D'autre part, d'après la théorie générale des champs [32], le tenseu densité d'énergie-impulsion du système $A - \psi$ se déduit lui aussi de et s'écrit :

$$T_{\mu\nu} = T_{\mu\nu}^{(A)} + T_{\mu\nu}^{(\psi)} + T'_{\mu\nu}, \quad (1\text{-}6$$

$$T_{\mu\nu}^{(\psi)} = \frac{\hbar c}{2}(\bar{\psi}\gamma_\lambda \partial_\rho \psi - \partial_\rho \bar{\psi}\gamma_\lambda \psi), \quad (1\text{-}$$

$$T^{(A)}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\{\partial_\mu A_\lambda \partial_\nu A_\lambda + \partial_\nu A_\lambda \partial_\mu A_\lambda - \delta_{\mu\nu}(\partial_\lambda A_\rho \partial_\lambda A_\rho + \varkappa^2 A_\lambda A_\lambda)\}, \quad (1\text{-}8)$$

$$T'_{\mu\nu} = -\varkappa^{-1} s \partial_\nu A_\mu - \varkappa^{-1} m_{\mu\lambda} \partial_\nu A_\lambda + \frac{\varkappa^{-2}}{2} s^2 \delta_{\mu\nu}. \quad (1\text{-}9)$$

Ce tenseur obéit à l'équation $\partial_\mu T_{\mu\nu} = 0$, ce qui signifie la conserva-ion de l'énergie et de l'impulsion de notre système des champs. Le ecteur énergie-impulsion totale s'obtient, dans le formalisme multi-emporel, par l'intégration sur une surface $\sigma$ à trois dimensions du enre espace dans l'espace-temps [27] :

$$P_\nu = \frac{1}{c}\int_\sigma T_{\mu\nu} d\sigma_\mu. \quad (1\text{-}10)$$

a conservation de l'énergie et de l'impulsion s'exprime alors par 'indépendance de $P_\nu$ de la surface $\sigma$ : $\delta P_\nu/\delta\sigma = 0$. Le moment cinéti-ue total du champ v. ou p. v., $M^{(A)}_{\mu\nu}$, est composé de deux parties : noment cinétique orbital $I^{(A)}_{\mu\nu}$ et moment cinétique propre ou spin $S^{(A)}_{\mu\nu}$ [2] [15] [26] :

$$M^{(A)}_{\mu\nu} = I^{(A)}_{\mu\nu} + S^{(A)}_{\mu\nu}, \quad (1\text{-}11)$$

ù :

$$I^{(A)}_{\mu\nu} = \frac{1}{c}\int_\sigma (x_\mu T^{(A)}_{\lambda\nu} - x_\nu T^{(A)}_{\lambda\mu}) d\sigma_\lambda, \quad (1\text{-}12)$$

$$S^{(A)}_{\mu\nu} = -\frac{1}{c}\int_\sigma (A_\mu \partial_\lambda A_\nu - A_\nu \partial_\lambda A_\mu) d\sigma_\lambda. \quad (1\text{-}13)$$

En l'absence d'interaction, on démontre que $\delta I^{(A)}_{\mu\nu}/\delta\sigma = 0$ et $\delta S^{(A)}_{\mu\nu}/\delta\sigma = 0$. Le moment cinétique orbital et le spin sont donc des randeurs conservatrices séparément.

2. ***Séparation explicite des états de spin. Décomposition à l'aide de la ondition de divergence.*** — Ayant quatre composantes indépendantes, n champ v. ou p. v. ne représente pas un certain spin total bien éfini. Il n'a pas non plus une énergie totale définie positive. On peut ui assurer un spin total défini (le spin 1) par l'introduction d'une ondition supplémentaire, la condition de divergence nulle. Cette ondition réduit encore l'énergie totale du champ à une quantité posi-ive en même temps [25]. N'étant pas soumis à cette condition, le champ v. u p. v. représente en fait une superposition de quatre états de spin : rois de spin total 1 et un de spin 0 [31]. Les états de spin 1 sont trois tats d'énergie positive tandis que l'état de spin 0 a une énergie néga-ive. Nous allons montrer de quelle façon ces états de spin peuvent être éparés explicitement.

En l'absence d'interaction, l'équation du champ $A_\lambda$ peut s'écrire :

$$\varkappa^2 A_\lambda = \partial_\rho F_{\rho\lambda} + \partial_\lambda X.$$

Lorsque $\varkappa \neq 0$, $A_\lambda$ sera complètement déterminé si la rotation $F_{\lambda\rho}$ la divergence X sont connues. Alors si $A_\lambda$ est décomposé en deu champs composants, l'un à divergence nulle et l'autre à rotation null le premier déterminera $F_{\lambda\rho}$ et le second déterminera X de façon sép rée et indépendante. Mettons donc :

$$\left.\begin{array}{l} A_\lambda = B_\lambda + C_\lambda, \\ \partial_\lambda B_\lambda = 0, \qquad \partial_\lambda C_\rho - \partial_\rho C_\lambda = 0. \end{array}\right\} \qquad (1\text{-}1$$

Alors $F_{\lambda\rho} = \partial_\lambda B \;- \partial_\rho B_\lambda$ et $X = \partial_\lambda C_\lambda$. Mais la rotation nulle de ( le réduit à un champ s. ou p. s., $\Sigma$, d'après $C_\lambda = \varkappa^{-1}\partial_\lambda\Sigma$. Finalement, champ $A_\lambda$ se décompose en un champ v. ou p. v. de divergence nul et un champ s. ou p. s. selon le schéma :

$$A_\lambda = B_\lambda + \varkappa^{-1}\partial_\lambda\Sigma, \qquad \partial_\lambda B_\lambda = 0. \qquad (1\text{-}1$$

$B_\lambda$ et $\Sigma$ satisfont à la même équation dalembertienne que $A_\lambda$. Alo $X = \varkappa\Sigma$. Ainsi, $\Sigma$ détermine X et $B_\lambda$ détermine $F_{\lambda\rho}$ indépendammer

En présence d'interaction, le schéma de décomposition (1-15) do être un peu modifié. La divergence de $B_\lambda$ ne peut plus être toujou nulle. Mais elle doit redevenir nulle lorsque l'interaction disparaît. Av les interactions que nous avons introduites au paragraphe précéder on démontre que le champ $A_\lambda$ doit se décomposer selon :

$$A_\lambda = B_\lambda + \varkappa^{-1}\partial_\lambda\Sigma, \qquad \partial_\lambda B_\lambda = \varkappa^{-2} b. \qquad (1\text{-}1$$

Ici $b = \partial_\lambda j_\lambda$. L'équation (1-4) se divise alors en deux équations :

$$\partial_\rho G_{\rho\lambda} - \varkappa^2 B_\lambda = -j_\lambda + \varkappa^{-1}\partial_\rho m_{\rho\lambda}, \qquad (G_{\lambda\rho} = \partial_\lambda B_\rho - \partial_\rho B_\lambda) \qquad (1\text{-}1$$

$$(\square - \varkappa^2)\Sigma = s - \varkappa^{-1} b. \qquad (1\text{-}1$$

Ainsi, $B_\lambda$ est bien le champ v. ou p. v. et $\Sigma$ le champ s. ou p. s. ét diés dans les théories habituelles. D'autre part, avec (1-16), on dans (1-5) :

$$K = fa\Sigma + \varkappa^{-1} e a_\lambda \partial_\lambda \Sigma + e a_\lambda B_\lambda + \frac{\varkappa^{-1}}{2} g a_{\lambda\rho} G_{\lambda\rho}. \qquad (1\text{-}$$

Les équations des champs $\Sigma$, $B_\lambda$ et $\psi$ sont en fait toutes déductib d'un lagrangien qui ne diffère de L que par des termes du type div gence après la décomposition (1-16). A ces termes près, on démon que :

$$L = L^{(\psi)} + L^{(1)} + L^{(0)} + L'^{(1)} + L'^{(0)}, \tag{1-20}$$

où :

$$L^{(1)} = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}G_{\lambda\rho}G_{\lambda\rho} + \varkappa^2 B_\lambda B_\lambda\right), \qquad L^{(0)} = +\frac{1}{2}(\partial_\lambda\Sigma\partial_\lambda\Sigma + \varkappa^2\Sigma\Sigma),$$

$$L'^{(1)} = j_\lambda B_\lambda + \frac{\varkappa^{-1}}{2} m_{\lambda\rho}G_{\lambda\rho}, \qquad L'^{(0)} = s\Sigma + \varkappa^{-1} j_\lambda \partial_\lambda \Sigma.$$

Ici, comme ci-après, les suffixes 1 et 0 signifient que les grandeurs désignées sont des grandeurs associées respectivement aux états de spin 1 et 0. D'une façon semblable, l'énergie-impulsion totale (1-10) devient :

$$P_\nu = P_\nu^{(\psi)} + P_\nu^{(1)} + P_\nu^{(0)} + P_\nu'^{(1)} + P_\nu'^{(0)}, \tag{1-21}$$

où chaque terme est lié par une formule du type (1-10) à un tenseur densité d'énergie-impulsion correspondante. On a ici :

$$T_{\mu\nu}^{(1)} = +\frac{1}{2}\left\{ G_{\mu\lambda}\partial_\nu B_\lambda + \partial_\nu B_\lambda G_{\mu\lambda} - \delta_{\mu\lambda}\left(\frac{1}{2}G_{\lambda\rho}G_{\lambda\rho} + \varkappa^2 B_\lambda B_\lambda\right)\right\}, \tag{1-22}$$

$$T_{\mu\nu}^{(0)} = -\frac{1}{2}\left\{ \partial_\mu\Sigma\partial_\nu\Sigma + \partial_\nu\Sigma\partial_\mu\Sigma - \delta_{\mu\nu}(\partial_\lambda\Sigma\partial_\lambda\Sigma + \varkappa^2\Sigma\Sigma)\right\}, \tag{1-23}$$

$$T'^{(1)}_{\mu\nu} = -\varkappa^{-1} m_{\mu\nu}\partial_\nu B_\lambda, \qquad T'^{(0)}_{\mu\nu} = -\varkappa^{-1} j_\mu \partial_\nu \Sigma.$$

Ainsi, après la décomposition selon (1-16), le champ $A_\lambda$ est décomposé en deux composantes, $B_\lambda$ et $\Sigma$. La décomposition est complète même en ce qui concerne l'interaction avec le champ spinoriel. Il n'y a pas d'interaction mutuelle entre les deux champs composants et ceux-ci interagissent séparément avec le champ spinoriel par des couplages habituels respectifs. Les signes dans (1-22) et (1-23) montrent que le champ $\Sigma$ a une énergie négative tandis que celle du champ $B_\lambda$ est positive. Les parties positive et négative de l'énergie totale du champ $A_\lambda$ sont ainsi séparées de façon explicite et covariante. Quant aux spins, il faut procéder à la décomposition du moment cinétique.

En l'absence d'interaction, nous avons montré qu'après la décomposition selon (1-16), le moment cinétique total (1-11) devient :

$$M_{\mu\nu}^{(A)} = M_{\mu\nu}^{(1)} + M_{\mu\nu}^{(0)}, \tag{1-24}$$

où :

$$M_{\mu\nu}^{(1)} = I_{\mu\nu}^{(1)} + S_{\mu\nu}^{(1)}, \qquad M_{\mu\nu}^{(0)} = I_{\mu\nu}^{(0)},$$

$$I_{\mu\nu}^{(s)} = \frac{1}{c}\int_\sigma (x_\mu T_{\lambda\nu}^{(s)} - x_\nu T_{\lambda\mu}^{(s)}) d\sigma_\lambda, \ (s = 1, 0). \tag{1-25}$$

$$S_{\mu\nu}^{(1)} = \frac{1}{c}\int_\sigma (G_{\lambda\mu}B_\nu - G_{\lambda\nu}B_\mu) d\sigma_\lambda. \tag{1-26}$$

Le spin du champ $\Sigma$ est nul. $\Sigma$ représente donc l'état de spin o d
champ $A_\lambda$. Le champ composant $B_\lambda$ représente les trois états de spi
total 1. Le schéma (1-16) permet donc de décomposer de façon explicit
le champ $A_\lambda$ par rapport aux états de spin en même temps qu'au
signes d'énergie.

En conclusion, un quantum du champ $A_\lambda$ peut avoir deux spin
totaux différents. Si un tel quantum est dans un certain état de spi
total bien défini, il ne peut pas passer à l'autre état de spin même e
présence des interactions avec un champ spinoriel. En d'autres terme
s'il possède un certain spin bien défini, son spin ne peut pas change
dans cette circonstance. Ainsi un quantum par exemple de spin total
et d'énergie positive peut bien rester dans cet état sans passer dan
l'état de spin o.

Nous allons finalement voir de quelle façon se décomposent les rela
tions de commutation du champ $A_\lambda$. D'abord, en l'absence d'interactio
(ou dans la représentation d'interaction), ces relations sont :

$$[A_\mu(x), A_\nu(x')] = i\hbar c \delta_{\mu\nu} \Delta(x - x'). \qquad (1\text{-}27$$

$x$ et $x'$ sont deux points quelconques de l'espace-temps. $\Delta(x - x')$ est l
fonction $\delta$ covariante. Avec le schéma (1-15), on a $\Sigma = \varkappa^{-1}\partial_\lambda A_\lambda$. Don
d'après (1-27) :

$$[\Sigma(x), \Sigma(x')] = - i\hbar c \Delta(x - x'). \qquad (1\text{-}28$$

Puis, en appliquant encore une fois le schéma (1-15), nous avons :

$$[B_\mu(x), B_\nu(x')] = i\hbar c(\delta_{\mu\nu} - \varkappa^{-2}\partial_\mu\partial_\nu)\Delta(x - x'). \qquad (1\text{-}29$$

3. ***Champ vectoriel de masse propre nulle et électromagnétisme.*** — L
champ électromagnétique est un champ v. de divergence nulle (cond
tion de Lorentz) dont les quanta (photons) ont une masse propre null
Nous voulons préciser ici deux questions : (*i*) En quoi consiste la di
férence entre un champ v. de masse propre nulle sans condition suppl
mentaire et un tel champ de divergence nulle (champ électromagnét
que)? Par cela, on verra si un quantum du premier champ peut avo
un ou plusieurs spins totaux bien définis, et par conséquent on pour
préciser la question de l'existence des photons « scalaires » d
spin o. (*ii*) Un champ v. de masse propre nulle sans condition suppl
mentaire est-il simplement un cas spécial ou un cas limite d'un t
champ de masse propre non nulle que nous avons étudié aux para
graphes précédents ? Alors on pourra préciser la signification du schém
de décomposition (1-16) en cas de masse propre nulle.

Dans l'électrodynamique, seul le couplage v. intervient. Ici $A_\lambda$ n
remplit pas la condition de Lorentz, le couplage s. aussi doit être pr

en considération, mais le couplage t. n'est pas intéressant pour notre problème. La fonction lagrangienne doit s'écrire alors (Cf. paragraphe 1) :

$$L = L^{(\psi)} + L^{(A)} + L', \tag{1-30}$$

où :

$$L^{(A)} = -\frac{1}{2}\partial A_\rho \partial_\lambda A_\rho, \qquad L' = sX + j_\lambda A_\lambda - \frac{1}{2}s^2.$$

Les équations des champs sont ainsi :

$$\square A_\lambda = \partial_\lambda s - j_\lambda, \tag{1-31}$$

$$\left.\begin{array}{l}(\gamma_\lambda \partial_\lambda + \varkappa_0)\psi = K\psi/\hbar c, \qquad \partial_\lambda \bar{\psi}\gamma_\lambda - \varkappa_0 \bar{\psi} = -\bar{\psi}K/\hbar c, \\ K = f(X - s) + ie\gamma_\lambda A_\lambda.\end{array}\right\} \tag{1-32}$$

On s'attend naturellement à une « décomposition » de $A_\lambda$ comme dans le cas de masse propre non nulle. Mettons donc :

$$A_\lambda = B_\lambda + \partial_\lambda \Sigma, \qquad \partial_\lambda B_\lambda = 0. \tag{1-33}$$

L'équation (1-31) peut se diviser alors de façon compatible en deux équations :

$$\square \Sigma = s, \qquad \square B_\lambda = -j_\lambda. \tag{1-34}$$

Alors, dans les équations (1-32), on a simplement :

$$K = ie\gamma_\lambda(B_\lambda + \partial_\lambda \Sigma).$$

Effectuons maintenant une transformation canonique définie par :

$$\psi \to \exp\left(i\frac{e\Sigma}{\hbar c}\right)\psi, \qquad \bar{\psi} \to \bar{\psi}\exp\left(-i\frac{e\Sigma}{\hbar c}\right). \tag{1-35}$$

Les équations des champs deviennent alors :

$$\square \Sigma = s, \qquad \partial_\rho G_{\rho\lambda} = -j_\lambda, \tag{1-36}$$

$$\left[\gamma_\lambda\left(\partial_\lambda - \frac{ie}{\hbar c}B_\lambda\right) + \varkappa_0\right]\psi = 0, \qquad \left(\partial_\lambda + \frac{ie}{\hbar c}B_\lambda\right)\bar{\psi}\gamma_\lambda - \varkappa_0\bar{\psi} = 0. \tag{1-37}$$

D'autre part, le nouveau lagrangien s'écrit :

$$L = L^{(\psi)} + L^{(B)} + L'^{(B)}, \tag{1-38}$$

où :

$$L^{(B)} = -\frac{1}{2}G_{\lambda\rho}G_{\lambda\rho}, \qquad L'^{(B)} = j_\lambda B_\lambda.$$

La transformation (1-35) a été effectuée simplement pour éliminer le couplage v. de l'interaction $\Sigma$-$\psi$, couplage n'ayant pas de réalité physique. Mais finalement la variable $\Sigma$ disparaît complètement dans le lagrangien (1-38). On peut démontrer qu'elle disparaît également dans l'énergie-impulsion et dans le moment cinétique. La variable $\Sigma$ ne

constitue donc pas un champ et les photons « scalaires » n'existent pas
D'autre part, $B_\lambda$ remplace complètement $A_\lambda$ dans le nouveau systèm
des champs après la transformation (1-35) mais avec le seul couplage v
maintenant.

Le champ $B_\lambda$, qui remplit la condition de Lorentz, n'a que deu
composantes (transversales) indépendantes correspondant aux deux état
possibles de spin 1 du photon. Mais $A_\lambda$ a quatre composantes indépen-
dantes. Il perd ainsi deux degrés de liberté à la suite du procédé (1-33)
En fait, de (1-33), on tire $X = s$. Ce procédé impose donc implicite
ment à $A_\lambda$ une condition supplémentaire de divergence.

Ainsi, si $A_\lambda$ n'est soumis à aucune condition supplémentaire et
donc quatre composantes indépendantes, le procédé (1-33) ne peut lu
être imposé. Dans ce cas, $A_\lambda$ est un champ différent de $B_\lambda$. Si a
contraire $A_\lambda$ obéit à la condition supplémentaire $X = s$ et n'a qu
deux composantes indépendantes, on peut bien lui appliquer le pro
cédé (1-33) et alors $A_\lambda$ est équivalent à $B_\lambda$. Dans ce cas (1-33) es
une transformation de jauge et $A_\lambda$ est invariant de jauge. Cependan
il s'agit ici d'une transformation de jauge généralisée, car elle perme
l'inclusion d'un couplage s. L'invariance de jauge s'exprime ici comm
suit : un champ v. ($A_\lambda$) de masse propre nulle et de divergence $X =$
en interaction avec un champ spinoriel $\psi$ par les couplages s. et v. es
équivalent à un champ v. ($B_\lambda$) de divergence nulle en interaction avec
par le seul couplage v.

Bien que $A_\lambda$ ait quatre composantes indépendantes, nous ne pouvon
pas affirmer qu'il représente une superposition de quatre états de spin
trois de spin 1 et un de spin 0 comme dans le cas de masse propre no
nulle. Nous n'avons en fait aucun moyen d'effectuer de façon explicit
une décomposition de ses états de spin. Le champ $B_\lambda$ représente bie
les photons de spin 1, mais il n'est pas un champ composant d
champ $A_\lambda$. Il est ainsi impossible de préciser quel spin ou quel mélang
de spins peut représenter le champ $A_\lambda$. Un tel champ est donc privé d
signification physique à l'égard du spin. Un champ v. de masse propr
nulle sans condition supplémentaire ne constitue donc pas un cas spé
cial ou cas limite d'un tel champ de masse propre non nulle. Il est u
cas singulier et nécessite une étude particulière, ce qui est bien le ca
dans l'électrodynamique. Cependant, dans les problèmes de quant
virtuels, l'onde longitudinale de la composante espace et l'onde scalair
(composante temps) du champ $A_\lambda$ s'annulent automatiquement dan
leur contribution en raison justement de la masse propre nulle de
quanta. Ainsi, en électrodynamique, pour traiter les processus de pho
tons virtuels, la condition de Lorentz est une restriction superflue
l'on peut bien prendre un champ v. de masse propre nulle sans condi

tion supplémentaire au lieu du champ de Maxwell et Lorentz. Nous reviendrons à ce sujet au chapitre suivant. Mais, quand il s'agit des photons réels, la condition de Lorentz est indispensable pour préciser le spin des photons.

Une remarque est à faire à propos d'un champ p. v. de masse propre nulle. En l'absence d'interaction, un tel champ peut bien être soumis à la condition de divergence nulle et il est alors invariant de jauge. S'il interagit avec un champ spinoriel par un couplage p. v., il ne peut plus remplir de façon compatible une condition supplémentaire quelconque de divergence, car $\partial_\lambda j_\lambda \neq 0$. Dans ce cas, il n'est plus invariant de jauge et l'on ne peut pas préciser le spin de ses quanta. L'invariance de jauge exige donc la conservation de charge, et elle constitue la condition nécessaire pour la précision du spin des quanta de masse propre nulle.

4. ***Décomposition des états de spin à l'aide de la condition de rotation.*** — Nous avons vu dans (1-14) qu'un champ v. ou p. v., $A_\lambda$, peut se décomposer en un champ solénoïdal, $B_\lambda$, et un champ irrotationnel, $C_\lambda$. Nous avons alors remplacé celui-ci par un champ s. ou p. s., $\Sigma$. Mais dans (1-14), on peut aussi bien garder $C_\lambda$ et remplacer $B_\lambda$ par un champ tensoriel antisymétrique de rang 2. En effet, en raison de la divergence nulle, $B_\lambda$ peut se déduire d'un tel tenseur, $\Phi_{\rho\lambda}$, d'après $B_\lambda = \varkappa^{-1}\partial_\rho\Phi_{\rho\lambda}$. Dans ce cas, $A_\lambda$ se décompose en $C_\lambda$ et $\Phi_{\lambda\rho}$ selon le schéma :

$$A_\lambda = C_\lambda + \varkappa^{-1}\partial_\rho\Phi_{\rho\lambda}, \qquad \partial_\lambda C_\rho - \partial_\rho C_\lambda = 0. \tag{1-39}$$

Pour la séparation complète des champs composants $C_\lambda$ et $\Phi_{\lambda\rho}$, on démontre que $\Phi_{\lambda\rho}$ doit satisfaire lui aussi à la condition de rotation nulle :

$$\partial_\lambda\Phi_{\rho\sigma} + \partial_\rho\Phi_{\sigma\lambda} + \partial_\sigma\Phi_{\lambda\rho} = 0. \tag{1-40}$$

Il y a donc deux modes différents pour effectuer la décomposition des états de spin du champ $A_\lambda$. Les deux méthodes aboutissent évidemment à des champs composants de variance tensorielle différente : d'une part, on a $B_\lambda$ et $\Sigma$, d'autre part, $\Phi_{\lambda\rho}$ et $C_\lambda$. Il faut bien que ces deux groupes de champs composants soient équivalents. Il est d'ailleurs facile de démontrer par calculs directs que $\Phi_{\lambda\rho}$ est équivalent à $B_\lambda$ et $C_\lambda$ à $\Sigma$. Mais nous préférons une démonstration tout à fait générale que nous donnerons plus loin au chapitre V.

# CHAPITRE II

## Quantification dans l'espace des moments. Signification de la séparation des états de spin

1. ***Séparation des états de spin dans l'espace des moments.*** — Nous allons montrer de quelle façon se décomposent les états de spin d'un champ v. ou p. v. dans l'espace des moments et étudier ensuite la signification physique de cette décomposition de spin. En l'absence d'interaction, nous développons en ondes planes les variables $A_\lambda(x)$ de la façon suivante :

$$A_\lambda(x) = \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar c}{2 V k_0}} \left\{ a_\lambda(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a^*_\lambda(\vec{k}, t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right\} \quad (2\text{-}1)$$

où :

$$a_\lambda(\vec{k}, t) - c^2 k_0^2 a_\lambda(\vec{k}, t) = 0, \qquad (\lambda = 1, 2, 3, 4),$$

$$k_\lambda k_\lambda + \varkappa^2 = 0, \qquad a_\lambda(-\vec{k}, t) = a^*_\lambda(\vec{k}, t).$$

Nous nous intéresserons surtout aux composantes transversale et longitudinale des ondes planes par rapport au vecteur de propagation $\vec{k}$. Nous prenons donc pour ces composantes :

$$a_l(\vec{k}) = k^{-1} \vec{k} . \vec{a}(\vec{k}), \qquad \vec{a}_t(\vec{k}) = \vec{a}(\vec{k}) - k^{-1} \vec{k} a_l(\vec{k}) \quad (2\text{-}2)$$

où $k = |\vec{k}|$. L'énergie-impulsion totale du champ $A_\lambda$ est dans ce cas

$$P_\nu^{(A)} = \sum_{\vec{k}} \hbar k_\nu \left\{ \vec{a}^*_t(\vec{k}) . \vec{a}_t(\vec{k}) + a^*_l(\vec{k}) a_l(\vec{k}) - a^*_0(\vec{k}) a_0(\vec{k}) \right\} \quad (2\text{-}3)$$

D'autre part, déduites de (1-27), les relations de commutation sont maintenant :

$$\left. \begin{array}{c} [a_r(\vec{k}), a^*_s(\vec{k}')] = \delta_{rs} \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \qquad [a_l(\vec{k}), a^*_l(\vec{k}')] = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \\ [a_0(\vec{k}), a^*_0(\vec{k}')] = - \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \end{array} \right\} \quad (2\text{-}4)$$

Ici $r$, $s$ ($= 1,2$) désignent les deux directions transversales.

Examinons maintenant la décomposition selon le schéma (1-15) dans l'espace des moments. Nous développons les variables $B_\lambda(x)$ et $\Sigma(x)$ d'une façon tout à fait semblable à (2-1) avec, comme composantes de Fourier, $b_\lambda(\vec{k})$, $b^*_\lambda(\vec{k})$ et $e(\vec{k})$, $e^*(\vec{k})$ respectivement. Puis nous décomposons le 3-vecteur $\vec{b}(\vec{k})$ également en composantes longitudinale et transversale selon :

$$b_l(\vec{k}) = \varkappa k_0^{-1} k^{-1} \vec{k}.\vec{b}(\vec{k}), \qquad \vec{b}_t(\vec{k}) = \vec{b}(\vec{k}) - \varkappa^{-1} k_0 k^{-1} \vec{k} b_l(\vec{k}). \quad (2\text{-}5)$$

La divergence nulle de $B_\lambda$ se traduit dans ce cas par :

$$k b_l(\vec{k}) - \varkappa b_0(\vec{k}) = 0. \quad (2\text{-}6)$$

Le schéma de décomposition (1-15) s'exprime alors dans l'espace des moments par les relations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \vec{a}_t(\vec{k}) &= \vec{b}_t(\vec{k}) \\ a_l(\vec{k}) &= \varkappa^{-1}[k_0 b_l(\vec{k}) + ike(\vec{k})] \\ a_0(\vec{k}) &= \varkappa^{-1}[k b_l(\vec{k}) + ik_0 e(\vec{k})] \end{aligned}\right\} \quad (2\text{-}7)$$

ou inversement (si $\varkappa \neq 0$) :

$$\left.\begin{aligned} \vec{b}_t(\vec{k}) &= \vec{a}_t(\vec{k}) \\ b_l(\vec{k}) &= \varkappa^{-1}[k_0 a_l(\vec{k}) - k a_0(\vec{k})] \\ ie(\vec{k}) &= \varkappa^{-1}[k_0 a_0(\vec{k}) - k a_l(\vec{k})] = -i\varkappa^{-1} k_\lambda a_\lambda(\vec{k}) \end{aligned}\right\} \quad (2\text{-}8)$$

Ces relations montrent que le schéma (1-15) est simplement un changement des variables. Déduites de (2-4), les relations de commutation des nouvelles variables sont :

$$\left.\begin{aligned} [b_r(\vec{k}), b_s^*(\vec{k}')] = \delta_{rs}\delta(\vec{k} - \vec{k}'), \qquad [b_l(\vec{k}), b_l^*(\vec{k}')] = \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \\ [e(\vec{k}), e^*(\vec{k}')] = -\delta(\vec{k} - \vec{k}'). \end{aligned}\right\} \quad (2\text{-}9)$$

L'énergie-impulsion (2-3) devient :

$$P_\nu^{(A)} = P_\nu^{(1)} + P_\nu^{(0)}, \quad (2\text{-}10)$$

$$P_\nu^{(1)} = \sum_{\vec{k}} \hbar k_\nu \left\{ \vec{b}_t^*(\vec{k}).\vec{b}_t(\vec{k}) + b_l^*(\vec{k}) b_l(\vec{k}) \right\}, \quad (2\text{-}11)$$

$$P_\nu^{(0)} = -\sum_{\vec{k}} \hbar k_\nu e^*(\vec{k}) e(\vec{k}). \quad (2\text{-}12)$$

Elle se décompose ainsi en deux parties indépendantes correspondant aux spins 1 et 0 respectivement.

La composante longitudinale du champ $B_\lambda$ n'est cependant pas exactement $b_l(\vec{k})$, mais :

$$\mathcal{B}_l(k) = k^{-1}\vec{k}.\vec{b}(\vec{k}) = \varkappa^{-1} k_0 b_l(\vec{k}). \quad (2\text{-}13)$$

On peut démontrer que $b_l(\vec{k})$ représente en fait l'ensemble de la composante longitudinale et de la composante temps. Mais, au point de vue du spin, celles-ci n'ont pas de signification précise dans la quanti-

fication, tandis que $b_l(\vec{k})$ représente bien les quanta de polarisation longitudinale (Voir à ce propos (2-9) et (2-11)).

Etudions maintenant l'interaction du champ $A_\lambda$ avec un champ spinoriel. Par un couplage v. ou p. v., l'hamiltonien d'interaction est :

$$H^{(v)} = -\sum_{\vec{k}} \left\{ j_\lambda(\vec{k}) a^*_\lambda(\vec{k}) + j^*_\lambda(\vec{k}) a_\lambda(\vec{k}) \right\}. \tag{2-14}$$

Les $j_\lambda(\vec{k})$ sont les composantes de Fourier du vecteur $j_\lambda(x)$. On décompose le 3-vecteur $\vec{j}(\vec{k})$ en composantes longitudinale et transversale de la même façon que $\vec{a}(\vec{k})$ dans (2-2). Alors :

$$j_\lambda(\vec{k}) a^*_\lambda(\vec{k}) = \vec{j}_t(\vec{k}) \cdot \vec{a}^*_t(\vec{k}) + j_l(\vec{k}) a^*_l(\vec{k}) - j_0(\vec{k}) a^*_0(\vec{k}). \tag{2-15}$$

Prenons maintenant les nouvelles variables définies par :

$$\left. \begin{aligned} \vec{j}'_t(\vec{k}) &= \vec{j}_t(\vec{k}) \\ j'_l(\vec{k}) &= \varkappa^{-1}[k_0 j_l(\vec{k}) - k j_0(\vec{k})] \\ j'_0(\vec{k}) &= \varkappa^{-1}[k_0 j_0(\vec{k}) - k j_l(\vec{k})] = -i\varkappa^{-1} k_\lambda j_\lambda(\vec{k}) \end{aligned} \right\} \tag{2-16}$$

En combinant (2-7) et (2-16), l'expression (2-15) devient :

$$j_\lambda(\vec{k}) a_\lambda(\vec{k}) = \vec{j}'_t(\vec{k}) \cdot \vec{b}^*_t(\vec{k}) + j'_l(\vec{k}) b^*_l(\vec{k}) + i j'_0(\vec{k}) e^*(\vec{k}). \tag{2-17}$$

L'hamiltonien $H^{(v)}$ est ainsi décomposé de façon explicite par rapport aux spins 1 et 0. On peut traiter des couplages s. ou p. s. et t. ou p. t. exactement de la même façon. On a alors les hamiltoniens d'interaction :

$$H^{(s)} = i\varkappa^{-1} \sum_{\vec{k}} \left\{ s(\vec{k}) k_\lambda a^*_\lambda(\vec{k}) - s^*(\vec{k}) k_\lambda a_\lambda(\vec{k}) \right\} \tag{2-18}$$

$$= -\sum_{\vec{k}} \left\{ s(\vec{k}) e^*(\vec{k}) + s^*(\vec{k}) e(\vec{k}) \right\}, \tag{2-19}$$

$$H^{(t)} = i \sum_{\vec{k}} \left\{ n_\lambda(\vec{k}) a^*_\lambda(\vec{k}) - n^*_\lambda(\vec{k}) a_\lambda(\vec{k}) \right\}, \tag{2-20}$$

où :

$$n_\lambda(\vec{k}) = -\varkappa^{-1} k_\rho m_{\lambda\rho}(\vec{k}).$$

Nous décomposons $\vec{n}(\vec{k})$ en composantes longitudinale et transversale de la même façon que $\vec{a}(\vec{k})$ dans (2-2). Puis nous définissons des nouvelles variables $\vec{n}'_t(\vec{k})$, $n'_l(\vec{k})$ et $n'_0(\vec{k})$ de la même façon que les $j'(\vec{k})$

dans (2-16). Alors on a d'abord $n'_0(\vec{k}) = 0$. Puis dans (2-20) :

$$n_\lambda(\vec{k}) a^*_\lambda(\vec{k}) = \vec{n}_l(\vec{k}) \cdot \vec{a}^*_l(\vec{k}) + n_l(\vec{k}) a^*_l(\vec{k}) - n_0(\vec{k}) a^*_0(\vec{k}) \qquad (2\text{-}21)$$

$$= \vec{n}'_l(\vec{k}) \cdot \vec{b}^*_l(\vec{k}) + n'_l(\vec{k}) b^*_l(\vec{k}). \qquad (2\text{-}22)$$

On remarque l'absence de contribution de l'état de spin o au couplage t. ou p. t., ce qui est dû au fait que $m_{\lambda\rho}$ est antisymétrique.

2. ***Significations de la séparation des états de spin et de la divergence nulle.*** — Dans l'espace des moments, le schéma de décomposition du champ $A_\lambda$ s'exprime par (2-7) ou (2-8) et la condition de divergence nulle du champ $B_\lambda$ par (2-6). La signification des relations (2-7) et (2-8) est évidente. Il s'agit d'un changement de composantes du champ $A_\lambda$ au cours d'une certaine transformation de système de référence. Soit $O'(\vec{k})$ le système propre d'un quantum d'impulsion $h\vec{k}$. Ce système se déplace donc avec la vitesse $k_0^{-1}\vec{k}c$ dans la direction longitudinale par rapport au système de référence $O(\vec{k})$ où nous nous plaçons pour formuler le champ $A_\lambda$. Les relations (2-8) représentent la transformation de Lorentz du 4-vecteur $a_\lambda(\vec{k})$ du système $O(\vec{k})$ au système $O'(\vec{k})$. Les $a(\vec{k})$ sont les composantes de ce 4-vecteur dans $O(\vec{k})$ et les $b(\vec{k})$ et $e(\vec{k})$ les composantes correspondantes dans $O'(\vec{k})$ Par conséquent, le schéma de décomposition (1-15) n'a comme effet qu'un changement de système de référence. Il représente en fait l'ensemble d'un nombre infini de transformations de Lorentz du type $O(\vec{k}) - O'(\vec{k})$ dont chacune correspond à un groupe de quanta d'une même impulsion $\hbar\vec{k}$.

Comme (2-8), les relations (2-16) et celles définissant les $n'(\vec{k})$ représentent respectivement la transformation de Lorentz, de $O(\vec{k})$ à $O'(\vec{k})$, du 4-vecteur $j_\lambda(\vec{k})$ et celle de $n_\lambda(\vec{k})$. L'égalité de (2-3) à (2-10) signifie simplement que $a^*_\lambda(\vec{k}) a_\lambda(\vec{k})$ est invariant par rapport à la transformation $O(\vec{k}) - O'(\vec{k})$, et celles de (2-15) à (2-17) et de (2-21) à (2-22) signifient également que $H^{(v)}$ et $H^{(t)}$ sont des invariants.

La condition de divergence nulle trouve aussi une signification simple dans cette transformation de système de référence. Dans $O(\vec{k})$, la

composante temps de $B_\lambda$ est $b_0(\vec{k})$ et les composantes espace sont $\vec{b}_t(\vec{k})$ et $\mathcal{B}_l(\vec{k})$. Les composantes correspondantes dans $O'(\vec{k})$ sont alors leurs transformées qui sont déterminées par des relations semblables à (2-8). En tenant compte de la divergence nulle, ces relations sont :

$$\vec{b}'_t(\vec{k}) = \vec{b}_t(\vec{k}), \qquad \mathcal{B}'_l(\vec{k}) = \varkappa k_0^{-1} \mathcal{B}_l(\vec{k}), \qquad b'_0(\vec{k}) = 0. \tag{2-23}$$

La composante temps de $B_\lambda$ est donc nulle dans le système propre $O'(\vec{k})$, et :

$$\mathcal{B}'_l(\vec{k}) = b_l(\vec{k}). \tag{2-24}$$

Par conséquent, la variable $b_l(\vec{k})$ définie dans (2-5) est bien la composante longitudinale de $B_\lambda$ dans le système propre $O'(\vec{k})$. La composante transversale $\vec{b}_t(\vec{k})$ ne subit évidemment pas de modification au cours de la transformation $O(\vec{k}) - O'(\vec{k})$. La seconde équation de (2-23) a pour signification la contraction de Lorentz de la composante longitudinale. Ainsi, au cours de la transformation $O(\vec{k}) - O'(\vec{k})$, la condition de divergence nulle de $B_\lambda$ réduit à nulle la composante temps de l'onde $\vec{k}$, et en même temps elle contracte la composante espace (3-vecteur) comme si cette composante était une barre rigide.

Dans la décomposition du champ $A_\lambda$, c'est justement cette composante espace de l'onde $\vec{k}$ du champ $B_\lambda$ dans $O'(\vec{k})$ (donc après la contraction) qui représente la composante espace de l'onde $\vec{k}$ du champ $A_\lambda$ dans $O'(\vec{k})$. La composante temps de $A_\lambda$ dans $O'(\vec{k})$ est la variable $e(\vec{k})$ du champ composant s. de spin 0.

L'idée de la transformation de système de référence ne s'applique pas au cas où les quanta ont une masse propre nulle. Il n'existe aucun système de référence par rapport auquel un tel quantum peut être au repos. On voit ainsi une fois de plus que la masse propre nulle constitue un cas singulier dans l'étude des champs tensoriels.

3. ***Emission et absorption d'un quantum de spin et de polarisation bien définis.*** — L'étude des paragraphes précédents nous permet de préciser les processus d'émission et d'absorption d'un quantum de spin et de polarisation bien définis au sein d'un champ v. ou p. v. général. Considérons un groupe de quanta ayant une même impulsion $\hbar\vec{k}$. Les opérateurs de ces processus doivent être $a^*_\lambda(\vec{k})$ et $a_\lambda(\vec{k})$ qui sont les composantes du vecteur de polarisation de l'onde $\vec{k}$ dans le système de

référence $O(\vec{k})$. Mais ces opérateurs, ou même leurs composantes longitudinale et transversale, ne peuvent pas donner de précision ni sur l'état de spin ni sur la polarisation du quantum émis ou absorbé. Pour préciser le spin et la polarisation, nous devons nous placer dans le système propre $O'(\vec{k})$ et prendre les composantes de l'onde $\vec{k}$ dans ce système de référence. Les opérateurs des processus correspondants sont donc $\vec{b}_t(\vec{k})$, $b_l(\vec{k})$, $e(\vec{k})$, etc.

Les éléments de matrice de ces processus doivent alors naturellement être déterminés aussi par rapport au système propre $O'(\vec{k})$. Par exemple, dans l'interaction par un couplage v. ou p. v., les éléments de matrice de l'émission et de l'absorption d'un quantum de spin 1 et de polarisation transversale $r(=1,2)$ sont $-j'_r(\vec{k})$ et $-j''^*_r(\vec{k})$ ; ceux d'un quantum de spin 1 mais de polarisation longitudinale sont $-j'_l(\vec{k})$ et $-j''^*_l(\vec{k})$ ; et enfin ceux d'un quantum de spin 0 sont donnés par $-ij'_0(\vec{k})$ et $ij''^*_0(\vec{k})$. On détermine de la même manière les éléments de matrice dans les cas des couplages s. ou p. s. et t. ou p. t.

L'état de spin 0 est un état d'énergie négative. Mais cela ne constitue pas une difficulté pour l'étude des problèmes concernant seulement les interactions. En fait, on peut supposer pour l'état de spin 0 une variable imaginaire $j\Sigma(x)(j^2=-1,\ j^*=j)$. Le champ composant s. ou p. s. aura alors, tout comme $B_{\vec{\lambda}}$, une énergie positive également. Les opérateurs de l'émission et de l'absorption d'un quantum de spin 0, d'impulsion $h\vec{k}$ et d'énergie positive $hck_0$ sont ainsi respectivement $je^*(\vec{k})$ et $je(\vec{k})$. Par conséquent, les éléments de matrice par un couplage s. ou p. s. sont, d'après (2-19), $js(\vec{k})$ et $js^*(\vec{k})$, et par un couplage p. v., $jij'_0(\vec{k})$ et $-jij''^*_0(\vec{k})$.

4. ***Processus de quanta virtuels.*** — Si, dans certains problèmes, la polarisation d'un quantum de spin 1 ainsi que le spin lui-même n'ont pas besoin d'être précisés, et si les quanta de spin 1 transversaux et longitudinaux et les quanta de spin 0 y interviennent simultanément, nous pouvons prendre directement, pour opérateurs d'émission et d'absorption, les composantes $a^*_\lambda(\vec{k})$ et $a_\lambda(\vec{k})$ prises dans le système de référence $O(k)$. Les processus de quanta virtuels sont des exemples de ce genre de problèmes. En cas de couplages faibles, le facteur essentiel dans le calcul des éléments de matrice de ces processus virtuels (du second ordre) est [14] :

$$\mathcal{H}_{f0}=\Sigma_I \langle f \mid H \mid I \rangle \langle I \mid H \mid O \rangle/(E_0-E_I) \qquad (2\text{-}25)$$

où $O$ désigne l'état initial d'un système de particules de spin $1/2$, $f$ l'état final èt I l'état intermédiaire. D'après la remarque à la fin du paragraphe précédent, on peut toujours considérer que les quanta de spin o ont, comme ceux de spin 1, une énergie positive avec des éléments de matrice correspondants. Alors, dans l'état intermédiaire, $E_I = E_0 + \hbar c k_0$ pour un quantum de n'importe quel spin. Par un couplage v. ou p. v., la contribution totale à (2-25) des quanta de spin 1 et de ceux de spin o est évidemment :

$$\left.\begin{array}{l}\langle f \mid \vec{j}_i'^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I}\rangle . \langle \mathrm{I} \mid \vec{j}_i'(\vec{k}) \mid O \rangle + \langle f \mid j_i'^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I}\rangle \langle \mathrm{I} \mid j_i'(\vec{k}) \mid O \rangle \\ \qquad - \langle f \mid j_0''^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle \langle \mathrm{I} \mid j_0''(\vec{k}) \mid O \rangle .\end{array}\right\} \quad (2\text{-}26)$$

Cette grandeur est un invariant par rapport à la transformation de Lorentz $\mathrm{O}(\vec{k}) - \mathrm{O}'(\vec{k})$ et est donc égale à :

$$\langle f \mid j_\lambda^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle \langle \mathrm{I} \mid j_\lambda(\vec{k}) \mid O \rangle \quad (2\text{-}27)$$

qui est formée des composantes de $j_\lambda^*(\vec{k})$ et $j_\lambda(\vec{k})$ prises dans le système de référence $\mathrm{O}(\vec{k})$. Par conséquent, dans les problèmes de quanta virtuels, les variables $a_\lambda^*(\vec{k})$ et $a_\lambda(\vec{k})$ peuvent bien être prises directement comme opérateurs d'émission et d'absorption de quatre quanta fictifs ($\lambda = 1, 2, 3, 4$), bien que ces quanta ne correspondent pas réellement aux quanta de spin et de polarisation bien définis. Cette conclusion s'applique également aux couplages s. ou p. s. et t. ou p. t. Mais dans la contribution totale, par exemple (2-27), on peut toujours distinguer la contribution de l'état de spin o de celle de l'état de spin 1, si l'on se rappelle par exemple que $j_0''(\vec{k}) = -\varkappa^{-1} k_\lambda j_\lambda(\vec{k})$.

Passons maintenant à l'étude des problèmes de quanta virtuels par un champ v. de masse propre nulle mais non soumis à la condition de Lorentz. Ce champ a quatre composantes indépendantes et ses états de spin ne peuvent pas être précisés. On ne peut donc qu'imaginer les quatre espèces de quanta fictifs. Par un couplage s. avec un champ spinoriel, l'hamiltonien d'interaction est donné par l'expression (2-18) (sans le facteur $\varkappa^{-1}$). La contribution de ce couplage à (2-25) doit être alors :

$$\left.\begin{array}{l}\langle f \mid - i k_\lambda \mathrm{S}^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle \langle \mathrm{I} \mid i k_\lambda \mathrm{S}(\vec{k}) \mid O \rangle \\ \qquad = k_\lambda k_\lambda \langle f \mid \mathrm{S}^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle \langle \mathrm{I} \mid \mathrm{S}(\vec{k}) \mid O \rangle = 0\end{array}\right\} \quad (2\text{-}28)$$

car $k_\lambda k_\lambda = 0$ dans ce cas. Donc $\mathcal{H}_0 = 0$ en cas de couplage s., bien que le champ considéré ne soit pas soumis à la condition de Lorentz. La raison en est la masse propre nulle des quanta. Dans le cas d'un cou-

plage v., la contribution à (2-25) des quatre quanta fictifs est encore donnée par (2-27), soit encore :

$$\left.\begin{array}{l}\langle f \mid \vec{j}_t^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle . \langle \mathrm{I} \mid \vec{j}_t(\vec{k}) \mid O \rangle + \langle f \mid j_l^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle \langle \mathrm{I} \mid j_l(\vec{k}) \mid O \rangle \\ \qquad - \langle f \mid j_0^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle \langle \mathrm{I} \mid j_0(\vec{k}) \mid O \rangle\end{array}\right\} \quad (2\text{-}29)$$

où $\vec{j}_t(\vec{k})$ et $j(\vec{k})$ sont simplement des composantes transversale et longitudinale de $j_\lambda(\vec{k})$. En cas de processus réels (émission ou absorption d'un quantum), l'énergie, comme l'impulsion, se conserve. La conservation de charge s'exprime alors par $j_l(\vec{k}) - j_0(\vec{k}) = 0$. L'émission (ou l'absorption) d'un quantum longitudinal et celle d'un quantum scalaire ont ainsi des éléments de matrice égaux. En cas de processus virtuels, l'énergie ne se conserve pas dans l'état intermédiaire. Si W et $\vec{p}$ sont respectivement l'énergie et l'impulsion totales d'un système de particules chargées, la conservation de charge s'exprime dans ce cas par :

$$\left.\begin{array}{l}\hbar ck \langle \mathrm{I} \mid j_l(\vec{k}) \mid O \rangle - (\mathrm{W}_0 - \mathrm{W}_\mathrm{I}) \langle \mathrm{I} \mid j_0(\vec{k}) \mid O \rangle = 0 \\ \hbar ck \langle O \mid j_l^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle - (\mathrm{W}_0 - \mathrm{W}_\mathrm{I}) \langle O \mid j_0^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle = 0\end{array}\right\} \quad (2\text{-}30)$$

où $\hbar\vec{k} = \vec{p}_0 - \vec{p}_\mathrm{I}$. Alors (2-29) devient :

$$\left.\begin{array}{l}\langle f \mid \vec{j}_t^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle . \langle \mathrm{I} \mid \vec{j}_t(\vec{k}) \mid O \rangle \\ \qquad + \left[ \left( \dfrac{\mathrm{W}_0 - \mathrm{W}_\mathrm{I}}{\hbar ck} \right)^2 - 1 \right] \langle f \mid j_0^*(\vec{k}) \mid \mathrm{I} \rangle \langle \mathrm{I} \mid j_0(\vec{k}) \mid O \rangle\end{array}\right\} \quad (2\text{-}31)$$

car l'énergie se conserve pour le processus global : $\mathrm{W}_f = \mathrm{W}_0$. Le premier terme est dû à l'échange des quanta transversaux comme ce qu'on peut obtenir avec le champ de Maxwell et Lorentz. Le second terme est la contribution des quanta longitudinaux et scalaires. Il représente bien l'effet de la force coulombienne des particules chargées considérées.

Evidemment on ne peut pas séparer ici la force coulombienne de l'interaction par les quanta transversaux de façon explicite et complète comme on le fait dans l'électrodynamique de Maxwell. Mais, avec les quatre espèces de quanta fictifs prises toujours simultanément en considération, on tient bien compte, dans chaque problème, des effets des photons transversaux et en même temps de la contribution de la force coulombienne. Ainsi, quand on se borne aux problèmes de processus virtuels, la condition de Lorentz peut bien être laissée de côté en électrodynamique.

## CHAPITRE III

## Interactions électromagnétiques

1. ***Champ vectoriel ou pseudovectoriel doté d'un moment électromagnétique.*** — Nous allons étudier l'interaction d'un champ v. ou p. v. sans condition supplémentaire avec un champ électromagnétique en tenant compte de l'invariance de jauge. Nous supposons que le champ soit doté d'un moment dipolaire électromagnétique de sorte que les quanta possèdent un moment magnétique égal à $e_0/2\varkappa$ dans l'état de spin total 1. Soient $A_\lambda(x)$ et $A^\star_\lambda(x)$ les variables du champ v. ou p. v. chargé et $a_\lambda(x)$ le vecteur potentiel du champ électromagnétique. La fonction lagrangienne du système des deux champs en interaction sera alors :

$$L = L^{(a)} + L^{(A)}, \qquad (3\text{-}1)$$

où :

$$L^{(a)} = -\tfrac{1}{2}\partial_\lambda a_\rho \partial_\lambda a_\rho, \qquad (\partial_\lambda a_\lambda = 0) \qquad (3\text{-}2)$$

$$L^{(A)} = -\varpi^\star_\lambda A^\star_\rho \varpi_\lambda A_\rho - \varkappa^2 A^\star_\lambda A_\lambda - \tfrac{1}{2} m_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho}. \qquad (3\text{-}3)$$

Ici :

$$m_{\lambda\rho} = ie(A^\star_\lambda A_\rho - A^\star_\rho A_\lambda), \qquad (e = e_0/\hbar c) \qquad (3\text{-}4)$$

$$f_{\lambda\rho} = \partial_\lambda a_\rho - \partial_\rho a_\lambda, \qquad \varpi_\lambda = \partial_\lambda - iea_\lambda, \qquad \varpi^\star_\lambda = \partial_\lambda + iea_\lambda.$$

Les équations des champs sont dans ce cas :

$$\square a_\lambda = -J_\lambda, \qquad (3\text{-}5)$$

$$\left.\begin{aligned} \varpi_\rho\varpi_\rho A_\lambda - \varkappa^2 A_\lambda - ief_{\lambda\rho}A_\rho = 0 \\ \varpi^\star_\rho\varpi^\star_\rho A^\star_\lambda - \varkappa^2 A^\star_\lambda + ief_{\lambda\rho}A^\star_\rho = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (3\text{-}6)$$

Le vecteur courant électrique $J_\lambda$ se compose de deux parties, courant de convection et courant de polarisation dérivé du moment dipolaire :

$$J_\lambda = \mathfrak{J}_\lambda + c\partial_\rho m_{\rho\lambda}, \qquad (3\text{-}7)$$

$$\mathfrak{J}_\lambda = iec(\varpi^\star_\lambda A^\star_\rho A_\rho - A^\star_\rho \varpi_\lambda A_\rho). \qquad (3\text{-}8)$$

Nous pouvons l'écrire aussi :

$$J_\lambda = iec(\mathcal{F}^\star_{\lambda\rho}A_\rho - A^\star_\rho\mathcal{F}_{\lambda\rho}) + iec(\chi^\star A_\lambda - A^\star_\lambda\chi), \qquad (3\text{-}9)$$

où :

$$\mathcal{F}_{\lambda\rho} = \varpi_\lambda A_\rho - \varpi_\rho A_\lambda, \qquad \chi = \varpi_\lambda A_\lambda.$$

Le tenseur canonique densité d'énergie-impulsion, déduit du lagrangien (3-1), s'écrit :

$$T_{\mu\nu} = T^{(a)}_{\mu\nu} + T^{(A)}_{\mu\nu}, \tag{3-10}$$

$$\left.\begin{aligned} T^{(a)}_{\mu\nu} &= f_{\mu\lambda} f_{\nu\lambda} - \delta_{\mu\nu} \tfrac{1}{4} f_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho}, \\ T^{(A)}_{\mu\nu} &= \mathcal{D}^{\star}_{\mu} A^{\star}_{\lambda} \mathcal{D}_{\nu} A_{\lambda} + \mathcal{D}^{\star}_{\nu} A^{\star}_{\lambda} \mathcal{D}_{\mu} A_{\lambda} + m_{\mu\lambda} f_{\nu\lambda} \\ &\quad - \delta_{\mu\nu} (\mathcal{D}^{\star} A^{\star}_{\lambda} \mathcal{D}_{\rho} A_{\lambda} + \varkappa^2 A^{\star}_{\lambda} A_{\lambda} + \tfrac{1}{2} m_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho}). \end{aligned}\right\} \tag{3-11}$$

2. ***Séparation des états de spin.*** — Au chapitre premier, nous avons effectué la décomposition explicite des états de spin d'un champ v. ou p. v. sans condition supplémentaire en interaction avec un champ spinoriel. Compte tenu de l'invariance de jauge dans le cas des interactions électromagnétiques, le schéma de décomposition (1-16) doit être remplacé par :

$$A_{\lambda} = B_{\lambda} + \varkappa^{-1} \mathcal{D}_{\lambda} \Sigma, \qquad A^{\star}_{\lambda} = B^{\star}_{\lambda} + \varkappa^{-1} \mathcal{D}^{\star}_{\lambda} \Sigma^{\star}. \tag{3-12}$$

$B_{\lambda}$ et $B^{\star}_{\lambda}$ satisfont à une certaine condition de divergence, qui sera déterminée plus loin. Avec (3-12), la première équation de (3-6) devient :

$$\mathcal{D}_{\rho} \mathcal{G}_{\rho\lambda} - \varkappa^2 B_{\lambda} - ie\varkappa^{-1} \mathcal{D}_{\rho} (f_{\rho\lambda} \Sigma) + \varkappa^{-1} \mathcal{D}_{\lambda} (\mathcal{D}_{\rho} \mathcal{D}_{\rho} \Sigma - \varkappa^2 \Sigma + \varkappa \mathcal{D}_{\rho} B_{\rho}) = 0.$$

où :

$$\mathcal{G}_{\lambda\rho} = \mathcal{D}_{\lambda} B_{\rho} - \mathcal{D}_{\rho} B_{\lambda}.$$

Nous mettons donc :

$$\mathcal{D}_{\rho} \mathcal{G}_{\rho\lambda} - \varkappa^2 B_{\lambda} = ie\varkappa^{-1} \mathcal{D}_{\rho} (f_{\rho\lambda} \Sigma), \tag{3-13}$$

$$\mathcal{D}_{\rho} \mathcal{D}_{\rho} \Sigma - \varkappa^2 \Sigma = - \varkappa \mathcal{D}_{\rho} B_{\rho}. \tag{3-14}$$

Ces équations sont bien respectivement celle d'un champ v. de spin total 1 doté d'un moment magnétique $e_0/2\varkappa$ et celle d'un champ s. dans un champ électromagnétique. Mais ici les champs composants $B_{\lambda}$ et $\Sigma$ sont soumis à des interactions mutuelles par l'intermédiaire du champ électromagnétique. De (3-12), on tire :

$$\mathcal{F}_{\lambda\rho} = \mathcal{G}_{\lambda\rho} - ie\varkappa^{-1} f_{\lambda\rho} \Sigma, \qquad \mathcal{F}^{\star}_{\lambda\rho} = \mathcal{G}^{\star}_{\lambda\rho} + ie\varkappa^{-1} f_{\lambda\rho} \Sigma^{\star}. \tag{3-15}$$

Alors les équations (3-13) et (3-14) deviennent respectivement :

$$\mathcal{D}_{\rho} \mathcal{F}_{\rho\lambda} = \varkappa^2 B_{\lambda}, \qquad \chi = \varkappa \Sigma. \tag{3-16}$$

Ces équations peuvent être considérées comme définitions des variables $B_{\lambda}$ et $\Sigma$. De (3-13), on tire :

$$\mathcal{D}_{\lambda} B_{\lambda} = \tfrac{1}{2} ie\varkappa^{-1} f_{\lambda\rho} (\mathcal{G}_{\lambda\rho} - ie\varkappa^{-1} f_{\lambda\rho} \Sigma). \tag{3-17}$$

Le schéma de décomposition (3-12) est ainsi complété par cette condition supplémentaire de divergence. Avec le schéma (3-12), on démontre que :

$$\left.\begin{aligned} L^{(A)} &= \overline{L} - \partial_\lambda \partial_\rho (A^\star_\lambda A_\rho), \\ \overline{L} &= L^{(1)} + L^{(0)} + L'^{(0)} + L', \end{aligned}\right\} \qquad (3\text{-}18)$$

où :

$$L^{(1)} = -\frac{1}{2} \mathcal{G}^\star_{\lambda\rho} \mathcal{G}_{\lambda\rho} - \varkappa^2 B^\star_\lambda B_\lambda, \quad L^{(0)} = \mathcal{D}^\star_\lambda \Sigma^* \mathcal{D}_\lambda \Sigma + \varkappa^2 \Sigma^* \Sigma,$$

$$L'^{(0)} = \frac{1}{2} (ie\varkappa^{-1})^2 f_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho} \Sigma^* \Sigma, \qquad L' = \frac{1}{2} ie\varkappa^{-1} f_{\lambda\rho} (\mathcal{G}^\star_{\lambda\rho} \Sigma - \Sigma^* \mathcal{G}_{\lambda\rho}).$$

Ici $L'^{(0)}$ représente une interaction supplémentaire du second ordre entre le champ s. et le champ électromagnétique, et $L'$ introduit des interactions mutuelles, du premier ainsi que du second ordre, entre les champs composants $B_\lambda$ et $\Sigma$ par l'intermédiaire du champ électromagnétique. Selon (3-12) également, le courant électrique (3-9) devient

$$J_\lambda = J^{(1)}_\lambda + J^{(0)}_\lambda + J'^{(0)}_\lambda + J'_\lambda, \qquad (3\text{-}19)$$

$$J^{(1)}_\lambda = iec(\mathcal{G}^\star_{\lambda\rho} B_\rho - B^\star_\rho \mathcal{G}_{\lambda\rho}),$$

$$J^{(0)}_\lambda = -iec(\mathcal{D}^\star_\lambda \Sigma^* \Sigma - \Sigma^* \mathcal{D}_\lambda \Sigma),$$

$$J'^{(0)}_\lambda = c(ie\varkappa^{-1})^2 f_{\lambda\rho} \partial_\rho (\Sigma^* \Sigma),$$

$$\begin{aligned} J'_\lambda = {} & ie\varkappa^{-1} (\mathcal{G}^\star_{\lambda\rho} \mathcal{D}_\rho \Sigma - \mathcal{D}^\star_\rho \Sigma^* \mathcal{G}_{\lambda\rho}) \\ & - ie\varkappa^{-1} [(B^\star_\lambda - ie\varkappa^{-1} f_{\lambda\rho} B^\star_\rho) \Sigma - \Sigma^* (B_\lambda + ie\varkappa^{-1} f_{\lambda\rho} \Sigma)]. \end{aligned}$$

Les deux derniers termes de (3-19) sont dus évidemment aux interactions non habituelles de $B_\lambda$ et $\Sigma$ avec le champ électromagnétique. Par le même procédé de décomposition, le tenseur (3-11) devient :

$$T^{(A)}_{\mu\nu} = \overline{T}_{\mu\nu} + \partial_\lambda U_{\mu\nu\lambda} + \frac{1}{2} \partial_\nu \partial_\lambda (A^\star_\mu A_\lambda + A^\star_\lambda A_\mu) - \delta_{\mu\nu} \partial_\lambda \partial_\rho (A^\star_\lambda A_\rho), \qquad (3\text{-}20)$$

$$\overline{T}_{\mu\nu} = T^{(1)}_{\mu\nu} + T^{(0)}_{\mu\nu} + T'^{(0)}_{\mu\nu} + T'_{\mu\nu}, \qquad (3\text{-}21)$$

où :

$$T^{(1)}_{\mu\nu} = \mathcal{G}^\star_{\mu\lambda} \mathcal{G}_{\nu\lambda} + \mathcal{G}^\star_{\nu\lambda} \mathcal{G}_{\mu\lambda} + \varkappa^2 (B^\star_\mu B_\nu + B^\star_\nu B_\mu) - \delta_{\mu\nu} \left( \frac{1}{2} \mathcal{G}^\star_{\lambda\rho} \mathcal{G}_{\lambda\rho} + \varkappa^2 B^\star_\lambda B_\lambda \right)$$

$$T^{(0)}_{\mu\nu} = -(\mathcal{D}^\star_\mu \Sigma^* \mathcal{D}_\nu \Sigma + \mathcal{D}^\star_\nu \Sigma^* \mathcal{D}_\mu \Sigma) + \delta_{\mu\nu} (\mathcal{D}^\star_\lambda \Sigma^* \mathcal{D}_\lambda \Sigma + \varkappa^2 \Sigma^* \Sigma),$$

$$T'^{(0)}_{\mu\nu} = -2(ie\varkappa^{-1})^2 f_{\mu\lambda} f_{\nu\lambda} \Sigma^* \Sigma + \delta_{\mu\nu} \frac{1}{2} (ie\varkappa^{-1})^2 f_{\lambda\rho} f_{\lambda\rho} \Sigma^* \Sigma,$$

$$\begin{aligned} T'_{\mu\nu} = {} & -ie\varkappa^{-1} [f_{\mu\lambda} (\mathcal{G}^\star_{\nu\lambda} \Sigma - \Sigma^* \mathcal{G}_{\nu\lambda}) + f_{\nu\lambda} (\mathcal{G}^\star_{\mu\lambda} \Sigma - \Sigma^* \mathcal{G}_{\mu\lambda}) \\ & - \delta_{\mu\nu} \frac{1}{2} f_{\lambda\rho} (\mathcal{G}^\star_{\lambda\rho} \Sigma - \Sigma^* \mathcal{G}_{\lambda\rho}) \end{aligned}$$

$U_{\mu\nu\lambda}$ est une grandeur antisymétrique par rapport à $\mu$ et $\lambda$. On a donc, selon (3-20), l'énergie-impulsion totale :

$$\int_\sigma T^{(A)}_{\mu\nu} d\sigma_\mu = \int_\sigma \overline{T}_{\mu\nu} d\sigma_\mu. \tag{3-22}$$

Dans (3-21), $T'^{(0)}_{\mu\nu}$ est une interaction supplémentaire du second ordre du champ $\Sigma$ avec le champ électromagnétique, et $T'_{\mu\nu}$ représente des interactions mutuelles du premier et du second ordre entre les champs composants $B_\lambda$ et $\Sigma$ par l'intermédiaire du champ électromagnétique.

3. ***Interactions mutuelles des champs composants. Changement de spin total dans les processus électromagnétiques.*** — La présence d'un champ électromagnétique introduit des interactions mutuelles entre les états de spin 1 et 0 d'un champ v. général. Elles permettent d'envisager la possibilité d'un changement de spin total (de 0 à 1 ou *vice versa*) d'un boson chargé au cours de certains processus de nature électromagnétique. Ces interactions des champs $B_\lambda$ et $\Sigma$ sont essentiellement des termes du type dipolaire ayant pour origine principalement de l'interaction dipolaire de $A_\lambda$ et $a_\lambda$. Dans L', en effet, l'interaction du premier ordre provient d'un moment électromagnétique :

$$m'_{\lambda\rho} = -ie\varkappa^{-1}(G^*_{\lambda\rho}\Sigma - \Sigma^* G_{\lambda\rho}).$$

Le champ composant $B_\lambda$ possède lui-même un moment magnétique : $m^{(1)}_{\lambda\rho} = ie(B^*_\lambda B_\rho - B^*_\rho B_\lambda)$. En présence d'un champ électromagnétique, l'interaction dipolaire permet à un boson de spin 1 de changer de polarisation, ou d'état de spin entre les trois états : $-1$, 0, 1. Dans le cas du champ $A_\lambda$, le moment dipolaire (3-4) conduit naturellement à des changements d'état de spin entre les quatre états : trois de spin 1 et un de spin 0.

Nous allons étudier la possibilité d'un changement de spin total d'un boson chargé (méson $\pi^-$ par exemple) dans certains processus électromagnétiques simples. Au point de vue expérimental, même si un tel changement de spin pouvait avoir lieu, l'observation n'en serait pourtant pas facile. En fait, on ne peut pas mesurer directement le spin d'un corpuscule, bien qu'il y ait certains moyens indirects [5] qui ne semblent cependant pas pouvoir permettre une décision définitive sur un tel changement de spin.

Sur son parcours à travers une émulsion photographique, un méson $\pi$ se trouve diffusé par le champ électrostatique des noyaux qu'il rencontre en collision. Il peut alors changer de spin total au cours d'une telle diffusion. Nous pouvons en fait en calculer la section efficace. Au premier ordre, l'hamiltonien d'interaction est dans ce cas :

$$H' = -ie\varkappa^{-1}\vec{E}.(\vec{\Pi}^*\Sigma - \vec{E}^*\vec{\Pi}), \tag{3-23}$$

où $\overrightarrow{\Pi}^*$, $\overrightarrow{\Pi}$ sont les moments conjugués de $\overrightarrow{B}$ et $\overrightarrow{B}^*$, et $\overrightarrow{E}$ le champ coulombien d'un noyau. La méthode usuelle de perturbation dans l'approximation de Born nous donne, pour une telle diffusion, les sections efficaces différentielles :

$$\left.\begin{aligned} d\sigma(\overrightarrow{k}0 \to \overrightarrow{k}'1) &= 3d\sigma(\overrightarrow{k}1 \to \overrightarrow{k}'0) \\ &= \left(\frac{ze_0^2}{2\hbar c}\right)^2 \frac{1}{k^2}\left(\frac{1}{\sin^2\frac{\theta}{2}} + \frac{k^2}{\varkappa^2}\,\frac{1}{\operatorname{tg}^2\frac{\theta}{2}}\right) d\omega(\overrightarrow{k}'). \end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}24)$$

$ze_0$ est la charge du noyau diffuseur, $\overrightarrow{k}$ et $\overrightarrow{k}'$ sont l'impulsion du méson incident et celle du méson diffusé ($k' = k$ dans une diffusion élastique étudiée ici), et $\theta$ est l'angle de diffusion. $d\sigma(\overrightarrow{k}0 \to \overrightarrow{k}'1)$ signifie la section efficace différentielle d'une diffusion où un méson s. d'impulsion $\overrightarrow{k}$ devient un méson v. d'impulsion $\overrightarrow{k}'$ dans l'angle solide $d\omega(\overrightarrow{k}')$ dans la direction $\theta$. La section efficace (3-24) est une grandeur du même ordre (surtout en cas de grandes énergies) que les sections efficaces des diffusions où le méson ne change pas de spin total (scattering de Rutherford par exemple). Le changement de spin total est donc aussi probable que les collisions sans changement de spin. Cependant, la dépendance angulaire est très différente suivant que le spin total subit un changement ou non.

Nous étudions maintenant un autre processus concernant un méson non lié, au cours duquel il peut changer de spin total : diffusion d'un photon par un méson (effet Compton). Il s'agit maintenant d'un processus du second ordre. L'hamiltonien d'interaction est dans ce cas :

$$H'' = e^2\varkappa^{-1} a_i f_{ij}(B_j^*\Sigma + \Sigma^* B_j), \qquad (i, j = 1, 2, 3). \qquad (3\text{-}25)$$

Si $\overrightarrow{s}$, $\overrightarrow{s}'$ sont respectivement l'impulsion du photon incident et celle du photon diffusé, et $\overrightarrow{k}$, $\overrightarrow{k}'$ l'impulsion du méson dans les états initial et final, les lois de conservation s'expriment par $\overrightarrow{k}' + \overrightarrow{s}' = \overrightarrow{k} + \overrightarrow{s}$, $k_0' + s' = k_0 + s$. L'énergie du photon diffusé est alors donnée par :

$$s' = \frac{k_0 s - \overrightarrow{k}.\overrightarrow{s}}{k_0 + s - \overrightarrow{n}'.(\overrightarrow{k} + \overrightarrow{s})}. \qquad \left(\overrightarrow{n}' = \frac{\overrightarrow{s}'}{s'}\right)$$

Dans l'approximation de Born, on a les sections efficaces :

$$\left.\begin{aligned} & d\sigma(\overrightarrow{k}0, \overrightarrow{s} \to \overrightarrow{k}'1, \overrightarrow{s}') \\ & = \left(\frac{e_0^2}{4\pi\hbar c\varkappa}\right)^2 \frac{s'^2}{k_0 s(k_0 s - \overrightarrow{k}.\overrightarrow{s})} \left\{ \frac{1}{2}(s^2 + s'^2)\left[2 + \frac{k_0'^2}{\varkappa^2}\left(1 - \frac{(\overrightarrow{s}\,\overrightarrow{s}')^2}{s^2 s'^2}\right)\right] \right. \\ & \left. - 2(\overrightarrow{s}.\overrightarrow{s}') - \frac{2}{\varkappa^2}\left[1 - \frac{s^2 + s'^2}{2s^2 s'^2}(\overrightarrow{s}.\overrightarrow{s}')\right](\overrightarrow{k}'.\overrightarrow{s})(\overrightarrow{k}'.\overrightarrow{s}') \right\} d\omega(\overrightarrow{s}') \end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}26)$$

$$\left.\begin{aligned} & d\sigma(\vec{k}1, \vec{s} \to \vec{k}'0, \vec{s}') \\ & = \left(\frac{e_0^2}{4\pi\hbar c\varkappa}\right)^2 \frac{s'^2}{k_0 s(k_0 s - \vec{k}.\vec{s})} \left\{ \frac{1}{2}(s^2 + s'^2)\left[2 + \frac{k_0^2}{\varkappa^2}\left(1 - \frac{(\vec{s}.\vec{s}')^2}{s^2 s'^2}\right)\right] \right. \\ & \left. - 2(\vec{s}.\vec{s}') - \frac{2}{\varkappa^2}\left[1 - \frac{s^2 + s'^2}{s^2 s'^2}(\vec{s}.\vec{s}')\right](\vec{k}.\vec{s})(\vec{k}.\vec{s}') \right\} \vec{d\omega}(\vec{s}') \end{aligned}\right\} \quad (3\text{-}27)$$

Ces sections efficaces sont du même ordre de grandeur que celles des processus pareils mais sans changement de spin total du méson.

## CHAPITRE IV

### Champs tensoriels de rang 2

1. ***Cas général. Décomposition à l'aide de la divergence nulle.*** — Nous allons étudier les champs tensoriels de rang 2 sans condition supplémentaire en ce qui concerne leur composition à l'égard des états de spin. Nous nous bornerons d'abord aux champs libres. En présence des interactions linéaires, la décomposition des états de spin s'effectue de façon parfaite comme dans le cas d'un champ v. ou p. v. (voir chapitre premier), c'est-à-dire que les états des spins totaux différents ne sont soumis à aucune interaction mutuelle au sein de ces champs tensoriels. Faute d'espace et pour raison de simplicité de présentation, nous ne donnerons pas ici les résultats concernant ces interactions linéaires.

Soit $\Omega_{\alpha\beta}(x)$ un tenseur de rang 2, fonction de l'espace-temps. Il constitue un champ tensoriel de rang 2, si ses composantes satisfont à l'équation dalembertienne. La fonction lagrangienne est alors :

$$L = -\frac{1}{2}(\partial_\alpha \Omega_{\beta\gamma} \partial_\alpha \Omega_{\beta\gamma} + \varkappa^2 \Omega_{\beta\gamma}\Omega_{\beta\gamma}). \quad (4\text{-}1)$$

Le tenseur d'énergie-impulsion s'écrit donc :

$$T_{\mu\nu} = \frac{1}{2}[\partial_\mu \Omega_{\beta\gamma} \partial_\nu \Omega_{\beta\gamma} + \partial_\nu \Omega_{\beta\gamma} \partial_\mu \Omega_{\beta\gamma} - \delta_{\mu\nu}(\partial_\alpha \Omega_{\beta\gamma} \partial_\alpha \Omega_{\beta\gamma} + \varkappa^2 \Omega_{\beta\gamma} \Omega_{\beta\gamma})]. \quad (4\text{-}2)$$

Le moment cinétique du champ se compose de deux parties : moment cinétique orbital et spin [15] :

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu} &= I_{\mu\nu} + S_{\mu\nu}, \quad (4\text{-}3) \\ I_{\mu\nu} &= \frac{1}{c}\int_\sigma (x_\mu T_{\lambda\nu} - x_\nu T_{\lambda\mu})\, d\sigma_\lambda, \\ S_{\mu\nu} &= -\frac{1}{c}\int_\sigma (\Omega_{\mu\alpha}\partial_\lambda \Omega_{\nu\alpha} - \Omega_{\nu\alpha}\partial_\lambda \Omega_{\mu\alpha} + \Omega_{\alpha\mu}\partial_\lambda \Omega_{\alpha\nu} - \Omega_{\alpha\nu}\partial_\lambda \Omega_{\alpha\mu})\, d\sigma_\lambda. \end{aligned}$$

Comme un champ v., le champ $\Omega$ peut également se décomposer de

façon explicite par rapport aux états de spin avec une généralisation du schéma de décomposition (1-15). En effet, la décomposition de $\Omega$ à l'aide de la divergence nulle peut s'effectuer en deux étapes, chacune concernant un indice du tenseur. La première étape se fait par rapport au premier indice, $\alpha$, d'après :

$$\Omega_{\alpha\beta} = \Omega'_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}\partial_\alpha A_\beta, \qquad \partial_\alpha \Omega'_{\alpha\beta} = 0. \tag{4-4}$$

$\Omega$ se décompose ainsi en $\Omega'$ et A. La deuxième étape consiste à décomposer $\Omega'$ par rapport au deuxième indice, $\beta$ :

$$\Omega'_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}\partial_\beta C_\alpha, \qquad \partial_\beta \omega_{\alpha\beta} = 0. \tag{4-5}$$

Il est évident que $\partial_\alpha \omega_{\alpha\beta} = 0$ et $\partial_\alpha C_\alpha = 0$ aussi. Mais A est un vecteur général, il doit encore être décomposé selon (1-15), c'est-à-dire :

$$A_\alpha = B_\alpha + \varkappa^{-1}\partial_\alpha \Sigma, \qquad \partial_\alpha B_\alpha = 0. \tag{4-6}$$

La combinaison de toutes ces étapes nous donne finalement :

$$\Omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}(\partial_\alpha B_\beta + \partial_\beta C_\alpha) + \varkappa^{-2}\partial_\alpha\partial_\beta \Sigma, \tag{4-7}$$

où $\omega$, B et C obéissent tous à la condition de divergence nulle par rapport à tous les indices. La composante $\Sigma$ est un champ s. de spin 0 et d'énergie positive. B et C sont deux champs v. de divergence nulle, donc de spin total 1 mais d'énergie négative. $\omega$ est un champ composant d'énergie positive. Il a encore 9 composantes indépendantes et ne représente pas un spin total bien défini. On reviendra encore à l'étude de $\omega$ plus loin.

Un champ tensoriel de rang 2 peut toujours se décomposer de façon parfaite en deux composantes dont l'une est symétrique et l'autre antisymétrique :

$$\Omega_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta} + \Phi_{\alpha\beta}, \tag{4-8}$$

où :

$$\Theta_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(\Omega_{\alpha\beta} + \Omega_{\beta\alpha}), \qquad \Phi_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(\Omega_{\alpha\beta} - \Omega_{\beta\alpha}).$$

Il est évident que L, $T_{\mu\nu}$ et $I_{\mu\nu}$ se décomposent de façon parfaite chacun en deux composantes correspondant respectivement à $\Theta$ et à $\Phi$. Le spin se décompose d'une façon pareille :

$$S_{\mu\nu} = S^{(\Theta)}_{\mu\nu} + S^{(\Phi)}_{\mu\nu}, \tag{4-9}$$

$$S^{(\Theta)}_{\mu\nu} = -2\int_\sigma (\Theta_{\mu\alpha}\partial_\lambda\Theta_{\nu\alpha} - \Theta_{\nu\alpha}\partial_\lambda\Theta_{\mu\alpha})\,d\sigma_\lambda. \tag{4-10}$$

$$S^{(\Phi)}_{\mu\nu} = -2\int_\sigma (\Phi_{\mu\alpha}\partial_\lambda\Phi_{\nu\alpha} - \Phi_{\nu\alpha}\partial_\lambda\Phi_{\mu\alpha})\,d\sigma_\lambda. \tag{4-11}$$

On étudiera donc séparément les champs tensoriels de rang 2 symétrique et antisymétrique.

2. ***Champ antisymétrique.*** — Un champ tensoriel de rang 2 antisymétrique, $\Phi_{\alpha\beta}$, a six composantes distinctes. Ses états de spin se décomposent selon un schéma qui s'obtient évidemment du schéma (4-7) en tenant compte de l'antisymétrie du tenseur. On a donc :

$$\Phi_{\alpha\beta} = \varphi_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}(\partial_\alpha B_\beta - \partial_\beta B_\alpha), \qquad \partial_\alpha \varphi_{\alpha\beta} = 0, \qquad \partial_\alpha B_\alpha = 0. \quad (4\text{-}12)$$

Les champs composants obéissent alors aux équations :

$$\partial_\alpha \zeta_{\alpha\beta\gamma} - \varkappa^2 \varphi_{\beta\gamma} = 0, \quad (4\text{-}13)$$

$$\partial_\alpha G_{\alpha\beta} - \varkappa^2 B_\beta = 0, \quad (4\text{-}14)$$

où :

$$\zeta_{\alpha\beta\gamma} = \partial_\alpha \varphi_{\beta\gamma} + \partial_\beta \varphi_{\gamma\alpha} + \partial_\gamma \varphi_{\alpha\beta}, \qquad G_{\alpha\beta} = \partial_\alpha B_\beta - \partial_\beta B_\alpha.$$

Avec (4-12), la fonction lagrangienne et l'énergie-impulsion du champ $\Phi$ se décomposent de façon parfaite en deux composantes correspondant respectivement à $\varphi$ et B. Par exemple :

$$P_\nu^{(\Phi)} = P_\nu^{(\varphi)} + P_\nu^{(B)}, \quad (4\text{-}15)$$

où :

$$P_\nu^{(\varphi)} = \frac{1}{2c} \int_\sigma \left[ \zeta_{\mu\beta\gamma} \partial_\nu \varphi_{\beta\gamma} + \partial_\nu \varphi_{\beta\gamma} \zeta_{\mu\beta\gamma} - \delta_{\mu\nu} \left( \frac{1}{3} \zeta_{\alpha\beta\gamma} \zeta_{\alpha\beta\gamma} + \varkappa^2 \varphi_{\beta\gamma} \varphi_{\beta\gamma} \right) \right] d\sigma_\mu$$

$$P_\nu^{(B)} = -\frac{1}{c} \int_\sigma \left[ G_{\mu\alpha} \partial_\nu B_\alpha + \partial_\nu B_\alpha G_{\mu\alpha} - \delta_{\mu\nu} \left( \frac{1}{2} G_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} + \varkappa^2 B_\alpha B_\alpha \right) \right] d\sigma_\mu.$$

Dans la décomposition du moment cinétique total du champ $\Phi$, les spins des champs composants sont respectivement :

$$S_{\mu\nu}^{(\varphi)} = \frac{2}{c} \int_\sigma (\zeta_{\lambda\mu\alpha} \varphi_{\nu\alpha} - \zeta_{\lambda\nu\alpha} \varphi_{\mu\alpha}) d\sigma_\lambda, \quad (4\text{-}16)$$

$$S_{\mu\nu}^{(B)} = -\frac{2}{c} \int_\sigma (G_{\lambda\mu} B_\nu - G_{\lambda\nu} B_\mu) d\sigma_\lambda. \quad (4\text{-}17)$$

La variable $\sqrt{2}B$ représente évidemment un champ v. de spin total 1 mais d'énergie négative. N'ayant que trois composantes indépendantes, le champ $\varphi$ est lui aussi un champ de spin total 1 mais d'énergie positive. On démontrera au chapitre V que le champ $\varphi$ est, au point de vue physique, équivalent à un champ p. v. de divergence nulle.

Lorsqu'un champ tensoriel chargé de rang 2 antisymétrique est mis à l'interaction avec un champ électromagnétique, la décomposition des états de spin peut s'effectuer avec la même méthode que dans le cas d'un champ v. (chap. III). On tiendra également compte de l'invariance

de jauge et l'on supposera que le champ $\Phi$ soit également doté d'u[n]
moment dipolaire électromagnétique :

$$m_{\alpha\beta} = 2ie(\Phi^{\star}_{\alpha\gamma}\Phi_{\beta\gamma} - \Phi^{\star}_{\beta\gamma}\Phi_{\alpha\gamma}). \qquad (4\text{-}18)$$

La fonction lagrangienne est alors :

$$L^{(\Phi)} = -\mathcal{D}^{\star}_{\alpha}\Phi^{\star}_{\beta\gamma}\mathcal{D}_{\alpha}\Phi_{\beta\gamma} - \varkappa^2\Phi^{\star}_{\beta\gamma}\Phi_{\beta\gamma} - \frac{1}{2}m_{\alpha\beta}f_{\alpha\beta}. \qquad (4\text{-}19)$$

(Pour les notations, voir chap. III). L'équation du champ est donc :

$$(\mathcal{D}_{\alpha}\mathcal{D}_{\alpha} - \varkappa^2)\Phi_{\beta\gamma} + ie(f_{\alpha\beta}\Phi_{\alpha\gamma} - f_{\alpha\gamma}\Phi_{\alpha\beta}) = 0, \qquad (4\text{-}20)$$

avec l'équation semblable pour $\Phi^{\star}$. Compte tenu de l'invariance d[e]
jauge, le schéma de décomposition (4-12) doit être remplacé ici par :

$$\Phi_{\alpha\beta} = \varphi_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}\mathcal{G}_{\alpha\beta}, \qquad \Phi^{\star}_{\alpha\beta} = \varphi^{\star}_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}\mathcal{G}^{\star}_{\alpha\beta}. \qquad (4\text{-}21)$$

Alors $\varphi$ et B doivent satisfaire aux équations :

$$\mathcal{D}_{\alpha}\chi_{\alpha\beta\gamma} - \varkappa^2\varphi_{\beta\gamma} = ie\varkappa^{-1}\mathcal{D}_{\alpha}(f_{\beta\gamma}B_{\alpha} + f_{\gamma\alpha}B_{\beta} + f_{\alpha\beta}B_{\gamma}), \qquad (4\text{-}22)$$

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{D}_{\beta}\mathcal{G}_{\beta\gamma} - \varkappa^2B_{\gamma} - \tfrac{1}{2}(ie\varkappa^{-1})^2 f_{\alpha\beta}(f_{\beta\gamma}B_{\alpha} + f_{\gamma\alpha}B_{\beta} + f_{\alpha\beta}B_{\gamma})&\\ = -\tfrac{1}{2}ie\varkappa^{-1}f_{\alpha\beta}\chi_{\alpha\beta\gamma}&\end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}23)$$

où :

$$\chi_{\alpha\beta\gamma} = \mathcal{D}_{\alpha}\varphi_{\beta\gamma} + \mathcal{D}_{\beta}\varphi_{\gamma\alpha} + \mathcal{D}_{\gamma}\varphi_{\alpha\beta}.$$

Des équations (4-22) et (4-23), on peut tirer aisément les conditions d[e]
divergence de $\varphi$ et B pour compléter le schéma de décomposition (4-21).
Soumis à la décomposition (4-21), le lagrangien (4-19) devient, à u[n]
terme du type divergence près :

$$L^{(\Phi)} = L^{(\varphi)} + L^{(B)} + L'^{(B)} + L', \qquad (4\text{-}24)$$

où :

$$L^{(\varphi)} = -\frac{1}{3}(\chi^{\star}_{\alpha\beta\gamma}\chi_{\alpha\beta\gamma} + \varkappa^2\varphi^{\star}_{\alpha\beta}\varphi_{\alpha\beta}),$$

$$L^{(B)} = 2\left(\frac{1}{2}\mathcal{G}^{\star}_{\alpha\beta}\mathcal{G}_{\alpha\beta} + \varkappa^2B^{\star}_{\alpha}B_{\alpha}\right),$$

$$L'^{(B)} = \frac{1}{3}(ie\varkappa^{-1})^2(f_{\beta\gamma}B^{\star}_{\alpha} + f_{\gamma\alpha}B^{\star}_{\beta} + f_{\alpha\beta}B^{\star}_{\gamma})(f_{\beta\gamma}B_{\alpha} + f_{\gamma\alpha}B_{\beta} + f_{\alpha\beta}B_{\gamma}),$$

$$L' = ie\varkappa^{-1}f_{\alpha\beta}(\chi^{\star}_{\alpha\beta\gamma}B_{\gamma} - B^{\star}_{\gamma}\chi_{\alpha\beta\gamma}).$$

Ici $L'^{(B)}$ introduit une interaction supplémentaire entre B et $\alpha$
et $L'$ introduit une interaction mutuelle entre $\varphi$ et B par l'intermédiair[e]
du champ électromagnétique. Dans les interactions électromagnétique[s]

habituelles comprises dans $L^{(\Phi)}$ et $L^{(B)}$, les champs composants possèdent chacun un moment dipolaire :

$$m^{(\varphi)}_{\alpha\beta} = 2ie(\varphi^\star_{\alpha\gamma}\varphi_{\beta\gamma} - \varphi^\star_{\beta\gamma}\varphi_{\alpha\gamma}), \qquad m^{(B)}_{\alpha\beta} = -2ie(B^\star_\alpha B_\beta - B^\star_\beta B_\alpha).$$

L'interaction mutuelle L' entre $\varphi$ et B permet d'envisager un changement d'état de spin total 1 : de l'état v. (B) à l'état p. v. ($\varphi$) ou *vice versa*. Mais ceux-ci sont des états d'un même spin total, et leur interaction avec champ électromagnétique est identique au point de vue physique. Le changement d'état de spin envisagé n'est donc pas observable, à moins que le champ soit soumis à l'interaction, non seulement avec le champ électromagnétique, mais encore avec un autre champ (champ spinoriel par exemple) qui permet, par ses couplages avec $\Phi$, de distinguer les états v. et p. v.

3. ***Champ symétrique. Séparation explicite de la trace.*** — Un champ tensoriel de rang 2 symétrique, $\Theta_{\alpha\beta}$, a dix composantes distinctes. La décomposition de ses états de spin s'effectuera d'abord à l'aide des divergences nulles selon un schéma qui s'obtient évidemment du schéma (4-7) en tenant compte de la symétrie du tenseur. Donc :

$$\left.\begin{aligned} \Theta_{\alpha\beta} &= \theta_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}(\partial_\alpha B_\beta + \partial_\beta B_\alpha) + \varkappa^{-2}\partial_\alpha\partial_\beta\Sigma, \\ \partial_\alpha\theta_{\alpha\beta} &= 0, \qquad \partial_\alpha B_\alpha = 0. \end{aligned}\right\} \tag{4-25}$$

Les trois champs composants satisfont alors aux équations :

$$(\Box - \varkappa^2)\Sigma = 0, \tag{4-26}$$

$$\partial_\alpha G_{\alpha\beta} - \varkappa^2 B_\beta = 0, \tag{4-27}$$

$$\partial_\alpha X_{\alpha\,\beta\gamma} - \varkappa^2\theta_{\beta\gamma} = 0, \tag{4-28}$$

où :

$$X_{\alpha,\beta\gamma} = \partial_\alpha\theta_{\beta\gamma} - \tfrac{1}{2}(\partial_\beta\theta_{\alpha\gamma} + \partial_\gamma\theta_{\alpha\beta}).$$

Le lagrangien et l'énergie-impulsion totale du champ $\Theta$ se décomposent alors de façon parfaite en trois composantes correspondant respectivement à $\theta$, B et $\Sigma$. Celles des champs B et $\Sigma$ ont des expressions que nous avons données au chapitre premier. Pour le champ $\theta$, on a :

$$L^{(\theta)} = -\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{2}{3}X_{\alpha\,\beta\gamma}X_{\alpha,\beta\gamma} + \varkappa^2\theta_{\beta\gamma}\theta_{\beta\gamma}\right), \tag{4-29}$$

$$\left.\begin{aligned} T^{(\theta)}_{\mu\nu} = \tfrac{1}{2}\Big[ & X_{\mu,\alpha\beta}\partial_\nu\theta_{\alpha\beta} + \partial_\nu\theta_{\alpha\beta}X_{\mu,\alpha\beta} \\ & - \delta_{\mu\nu}\left(\tfrac{2}{3}X_{\alpha,\beta\gamma}X_{\alpha,\beta\gamma} + \varkappa^2\theta_{\beta\gamma}\theta_{\beta\gamma}\right)\Big] \end{aligned}\right\} \tag{4-30}$$

Dans la décomposition du moment cinétique total du champ Θ, les spins des champs composants sont :

$$S^{(\theta)}_{\mu\nu}=\frac{2}{c}\int_\sigma(X_{\lambda,\mu\alpha}\theta_{\nu\alpha}-X_{\lambda,\nu\alpha}\theta_{\mu\alpha})d\sigma_\lambda, \qquad (4\text{-}31)$$

$$S^{(B)}_{\mu\nu}=-\frac{2}{c}\int_\sigma(G_{\lambda\mu}B_\nu-G_{\lambda\nu}B_\mu)d\sigma_\lambda,$$

et $S^{(\Sigma)}_{\mu\nu}=0$. Ainsi le champ Θ se compose de trois champs, Σ, B et θ. Σ est un champ s. de spin 0 et d'énergie positive et B est un champ v. de spin total 1 mais d'énergie négative. Soumis à la condition des divergences nulles, le champ θ d'énergie positive a encore six composantes indépendantes, donc une de trop pour représenter le spin 2.

Pour une description irréductible du spin 2, la condition de trace nulle a été introduite en vue d'éliminer une des six composantes de θ [11] [12]. Nous allons démontrer que cette composante, superflue pour le spin 2, constitue en fait un champ s. d'énergie positive et est donc une composante de spin 0. Les cinq autres composantes représentent alors les cinq états du spin total 2. La séparation explicite de la trace au sein du champ θ s'effectue en fait selon le schéma :

$$\theta_{\alpha\beta}=\bar\theta_{\alpha\beta}+d_{\alpha\beta}\bar\Sigma, \qquad \bar\theta_{\alpha\alpha}=0, \qquad (4\text{-}32)$$

où $d_{\alpha\beta}=\delta_{\alpha\beta}-\varkappa^{-2}\partial_\alpha\partial_\beta$. Les champs composants $\bar\theta$ et $\bar\Sigma$ satisfont aux équations :

$$\partial_\alpha\bar X_{\alpha,\beta\gamma}-\varkappa^2\bar\theta_{\beta\gamma}=0, \qquad (4\text{-}33)$$

$$(\square-\varkappa^2)\bar\Sigma=0, \qquad (4\text{-}34)$$

où :

$$\bar X_{\alpha,\beta\gamma}=\partial_\alpha\bar\theta_{\beta\gamma}-\frac{1}{2}(\partial_\beta\bar\theta_{\alpha\gamma}+\partial_\gamma\bar\theta_{\alpha\beta}).$$

La fonction lagrangienne se décompose également de façon parfaite avec le schéma (4-32). On a alors :

$$L^{(\bar\theta)}=-\frac{1}{2}\left(\frac{2}{3}\bar X_{\alpha,\beta\gamma}\bar X_{\alpha,\beta\gamma}+\varkappa^2\bar\theta_{\beta\gamma}\bar\theta_{\beta\gamma}\right), \qquad (4\text{-}35)$$

$$L^{(\bar\Sigma)}=-\frac{3}{2}(\partial_\alpha\bar\Sigma\partial_\alpha\bar\Sigma+\varkappa^2\bar\Sigma\bar\Sigma). \qquad (4\text{-}36)$$

De même, dans la décomposition de l'énergie-impulsion, nous avons :

$$\left.\begin{aligned}T^{(\bar\theta)}_{\mu\nu}=\frac{1}{2}\Big[&\bar X_{\mu,\beta\gamma}\partial_\nu\bar\theta_{\beta\gamma}+\partial_\nu\bar\theta_{\beta\gamma}\bar X_{\mu,\beta\gamma}\\&-\delta_{\mu\nu}\left(\frac{2}{3}\bar X_{\alpha,\beta\gamma}X_{\alpha,\beta\gamma}+\varkappa^2\bar\theta_{\beta\gamma}\bar\theta_{\beta\gamma}\right)\Big],\end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}37)$$

$$T^{(\bar\Sigma)}_{\mu\nu}=\frac{3}{2}[\partial_\mu\bar\Sigma\partial_\nu\bar\Sigma+\partial_\nu\bar\Sigma\partial_\mu\bar\Sigma-\delta_{\mu\nu}(\partial_\alpha\bar\Sigma\partial_\alpha\bar\Sigma+\varkappa^2\bar\Sigma\bar\Sigma)]. \qquad (4\text{-}38)$$

Le moment cinétique total du champ $\theta$ se décompose lui aussi et l'on a alors, pour le spin du champ $\bar{\theta}$ :

$$S^{(\bar{\theta})}_{\mu\nu} = \frac{2}{c}\int_{\sigma}(\bar{X}_{\lambda,\mu\alpha}\bar{\theta}_{\nu\alpha} - \bar{X}_{\lambda,\nu\alpha}\bar{\theta}_{\mu\alpha})d\sigma_{\lambda}, \qquad (4\text{-}39)$$

tandis que $S^{(\bar{\Sigma})}_{\mu\nu} = 0$. Ainsi, $\sqrt{3}\,\bar{\Sigma}$ est un champ s. d'énergie positive et $\bar{\theta}$ un champ tensoriel symétrique de spin total 2 et d'énergie positive également.

La combinaison de (4-25) et (4-32) nous donne le schéma de décomposition complète du champ symétrique $\Theta$ :

$$\Theta_{\alpha\beta} = \bar{\theta}_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}(\partial_{\alpha}B_{\beta} + \partial_{\beta}B_{\alpha}) + \varkappa^{-2}\partial_{\alpha}\partial_{\beta}\Sigma + d_{\alpha\beta}\bar{\Sigma}, \qquad (4\text{-}40)$$

avec les conditions supplémentaires données dans (4-25) et (4-32). Le champ symétrique $\Theta$ se décompose ainsi en quatre champs composants, $\bar{\theta}$, B, $\Sigma$ et $\bar{\Sigma}$, chacun d'eux représentant un spin total bien défini.

Après cette étude de la séparation explicite de la trace d'un champ symétrique de rang 2, nous pouvons maintenant compléter la décomposition du champ $\Omega$ que nous avons étudié au début de ce chapitre. En fait, le champ composant $\omega$ peut se décomposer selon :

$$\omega_{\alpha\beta} = \varphi_{\alpha\beta} + \bar{\theta}_{\alpha\beta} + d_{\alpha\beta}\bar{\Sigma}, \qquad \partial_{\alpha}\varphi_{\alpha\beta} = \partial_{\alpha}\bar{\theta}_{\alpha\beta} = 0, \qquad \bar{\theta}_{\alpha\alpha} = 0, \qquad (4\text{-}41)$$

où $\varphi$ est antisymétrique et $\bar{\theta}$ symétrique. Finalement, le schéma de décomposition complète du champ $\Omega$ s'écrit :

$$\Omega_{\alpha\beta} = \bar{\theta}_{\alpha\beta} + \varphi_{\alpha\beta} + \varkappa^{-1}(\partial_{\alpha}B_{\beta} + \partial_{\beta}C_{\alpha}) + \varkappa^{-2}\partial_{\alpha}\partial_{\beta}\Sigma + d_{\alpha\beta}\bar{\Sigma}, \qquad (4\text{-}42)$$

avec les conditions supplémentaires indiquées dans (4-6) et (4-41). Le champ $\Omega$ se compose donc d'un spin total 2 ($\bar{\theta}$), de trois spins 1 ($\varphi$, B et C) et de deux spins 0 ($\Sigma$ et $\bar{\Sigma}$). Il ressemble donc au champ de spin maximum 2 de la théorie de fusion de M. L. de Broglie [8] [30].

En présence d'un champ électromagnétique, la décomposition des états de spin du champ symétrique $\Theta$ peut être étudiée d'une façon semblable à celle du champ antisymétrique $\Phi$ (Voir le paragraphe précédent). On a aussi des conclusions semblables en ce qui concerne les interactions mutuelles entre les différents états de spin par l'intermédiaire du champ électromagnétique.

4. ***Cas de masse propre nulle et gravitation.*** — Beaucoup d'auteurs ont envisagé une description du champ de gravitation par une théorie linéaire dans l'espace-temps euclidien [1] [6] [11] [22]. Elle consiste à proposer pour le champ de gravitation un champ tensoriel de rang 2 symétrique de masse propre nulle. Il ne s'agit évidemment que d'une

approche approximative à la théorie d'Einstein dans le cadre de l
relativité généralisée. Cependant, la tentative s'est montrée asse
satisfaisante en ce qui concerne l'explication des phénomènes du pre
mier ordre [6] [22].

Dans la quantification, un tel champ symétrique doit remplir le
conditions supplémentaires de divergence et de trace nulles pour qu'
puisse représenter des corpuscules d'un spin total bien défini (l
spin 2).

Soit $\Theta_{\alpha\beta}$ un tel champ de masse propre nulle qui n'est soumis
aucune condition supplémentaire. Du fait que la trace n'est qu'un
simple relation algébrique de certaines composantes, elle peut êtr
d'abord séparée de façon explicite des autres composantes malgré l
masse propre nulle, et elle constitue en fait un champ s. à part. L
schéma de cette séparation est simplement :

$$\Theta_{\alpha\beta} = \bar{\Theta}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\bar{\Sigma}, \qquad \bar{\Theta}_{\alpha\alpha} = 0. \tag{4-43}$$

Ainsi $\Theta_{\alpha\alpha} = 2\bar{\Sigma}$ qui est le champ composant s. Ayant neuf composante
indépendantes, $\bar{\Theta}$ ne représente pas un certain spin bien défini.

Examinons le procédé de décomposition à l'aide de la divergenc
nulle comme ce que suggère le cas de masse propre non nulle :

$$\bar{\Theta}_{\alpha\beta} = \bar{\theta}_{\alpha\beta} + \partial_\alpha B_\beta + \partial_\beta B_\alpha + \partial_\alpha\partial_\beta\Sigma, \tag{4-44}$$

où :

$$\bar{\theta}_{\alpha\alpha} = 0, \quad \partial_\alpha\bar{\theta}_{\alpha\beta} = 0, \quad \partial_\alpha B_\alpha = 0.$$

Alors, comme dans le cas du champ v. de masse propre nulle (chap. pre
mier), le procédé (4-44) impose automatiquement à $\bar{\Theta}$ la condition supplé
mentaire de divergence nulle. Il est donc une transformation de jauge, s
$\bar{\Theta}$ remplit cette condition supplémentaire. Dans ce cas, $\Theta$ est équiva
lent à $\bar{\theta}$, et B et $\Sigma$ ne sont pas des champs (invariance de jauge). Si
n'obéit pas à cette condition, le procédé (4-44) ne peut lui être appli
qué. On n'a alors aucun moyen d'effectuer la décomposition des état
de spin du champ $\bar{\Theta}$. Par conséquent, on ne peut pas préciser quel spi
ou quel mélange de spins peut représenter un tel champ.

L'onde de gravitation (champ $\bar{\theta}$ de divergence et de trace nulles)
seulement deux composantes indépendantes qui correspondent au
deux orientations possibles du vecteur spin 2 en cas de masse propr
nulle, orientations parallèle et antiparallèle à la direction de propaga
tion. Mais dans l'étude des processus virtuels, l'invariance de jauge d
champ $\bar{\theta}$ permet de négliger la condition de divergence nulle de
c'est-à-dire qu'elle permet, pour traiter des problèmes de ce genre, qu'o
prenne le champ $\bar{\Theta}$ au lieu de $\bar{\theta}$, bien que celui-là ait neuf composante

ndépendantes (Cf. le cas du champ v. de masse propre nulle, chap. premier).

5. ***Relations de commutation.*** — Pour les champs tensoriels sans condition supplémentaire, il est facile d'écrire les relations de commutation. On en déduira alors, à l'aide de la décomposition des spins, les relations de commutation des champs tensoriels qui obéissent aux conditions de divergence et de trace nulles.

$\Omega_{\alpha\beta}$ est un tenseur général de rang 2. Les relations de commutation sont naturellement :

$$[\Omega_{\alpha\beta}(x), \Omega_{\gamma\delta}(x')] = i\hbar c \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}\Delta(x - x'). \qquad (4\text{-}45)$$

Si $\Theta$ et $\Phi$ sont la composante symétrique et celle antisymétrique de $\Omega$, on a alors :

$$[\Theta_{\alpha\beta}(x), \Theta_{\gamma\delta}(x')] = \frac{1}{2} i\hbar c(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})\Delta(x - x'), \qquad (4\text{-}46)$$

$$[\Phi_{\alpha\beta}(x), \Phi_{\gamma\delta}(x')] = \frac{1}{2} i\hbar c(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})\Delta(x - x'). \qquad (4\text{-}47)$$

Dans le cas du champ symétrique $\Theta$, le schéma de décomposition peut s'écrire :

$$\left.\begin{aligned} &\Theta_{\alpha\beta} = \bar{\theta}_{\alpha\beta} + \frac{\varkappa^{-1}}{\sqrt{2}}(\partial_\alpha B_\beta + \partial_\beta B_\alpha) + \varkappa^{-2}\partial_\alpha\partial_\beta\Sigma + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{\alpha\beta}\bar{\Sigma}, \\ &\bar{\theta}_{\alpha\alpha} = 0, \qquad \partial_\alpha\bar{\theta}_{\alpha\beta} = 0, \qquad \partial_\alpha B_\alpha = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}48)$$

Donc :

$$\left.\begin{aligned} &\partial_\alpha\partial_\beta\Theta_{\alpha\beta} = \varkappa^2\Sigma, \qquad \Theta_{\alpha\alpha} = \Sigma + \sqrt{3}\,\bar{\Sigma}, \\ &\partial_\alpha\Theta_{\alpha\beta} = \varkappa B_\beta + \partial_\beta\Sigma. \end{aligned}\right\} \qquad (4\text{-}49)$$

Avec la première relation de (4-49), on déduit directement de (4-46) la relation de $\Sigma$. Puis, à l'aide de la seconde relation, on obtient celle de $\bar{\Sigma}$. Ces relations sont :

$$[\Sigma(x), \Sigma(x')] = [\bar{\Sigma}(x), \bar{\Sigma}(x')] = i\hbar c\Delta(x - x'). \qquad (4\text{-}50)$$

La troisième relation de (4-49) nous donnera alors :

$$[B_\alpha(x), B_\beta(x')] = - i\hbar c d_{\alpha\beta}\Delta(x - x'). \qquad (4\text{-}51)$$

Finalement à l'aide du schéma (4-41) même et des relations (4-46), (4-50) et (4-51), nous obtenons :

$$[\bar{\theta}_{\alpha\beta}(x), \bar{\theta}_{\gamma\delta}(x')] = \frac{1}{2} i\hbar c(d_{\alpha\gamma}d_{\beta\delta} + d_{\alpha\delta}d_{\beta\gamma} - \frac{2}{3} d_{\alpha\beta}d_{\gamma\delta})\Delta(x - x'). \qquad (4\text{-}52)$$

Dans le cas du champ antisymétrique $\Phi$, la même méthode montre que la composante v., B, obéit toujours aux relations (4-51). Puis les

relations de commutation de la composante antisymétrique de diver-
gence nulle, $\varphi$, sont :

$$[\varphi_{\alpha\beta}(x), \varphi_{\gamma\delta}(x')] = \frac{1}{2} i\hbar c(d_{\alpha\gamma}d_{\beta\delta} - d_{\alpha\delta}d_{\beta\gamma})\Delta(x - x'). \qquad (4\text{-}53$$

Il est facile de démontrer que ces relations sont équivalentes à celle
d'un champ p. v. de divergence nulle, ce qui justifie l'équivalenc
de $\varphi$ à un tel champ p. v.

Si la masse propre d'un champ symétrique est nulle, ses relation
de commutation sont alors, au lieu de (4-46) :

$$[\Theta_{\alpha\beta}(x), \Theta_{\gamma\delta}(x')] = \frac{1}{2} i\hbar c(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})D(x - x'), \qquad (4\text{-}5$$

$D(x)$ étant la fonction $\delta$ semblable à $\Delta(x)$ mais définie avec $\varkappa = 0$. L
séparation explicite de la trace $\Theta_{\alpha\alpha}$ s'effectue selon le schéma (4-43). O
déduit alors de (4-54) les relations de commutation suivantes :

$$[\overline{\Sigma}(x), \overline{\Sigma}(x')] = i\hbar c D(x - x'), \qquad (4\text{-}55$$

$$[\overline{\Theta}_{\alpha\beta}(x), \overline{\Theta}_{\gamma\delta}(x')] = \frac{1}{2} i\hbar c(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})D(x - x'). \qquad (4\text{-}56$$

$\overline{\Sigma} = \Theta_{\alpha\alpha}/2$ constitue donc bien un champ composant s. de masse propr
nulle au sein du champ $\Theta$.

## CHAPITRE V

### Champs tensoriels de rang quelconque

1. ***Cas général.*** — Dans ce dernier chapitre, nous étendron
l'étude de la composition de spin aux champs tensoriels de rang que
conque, et nous montrerons comment se décomposent les états de spi
de ces champs. Soit $\Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}$ un champ tensoriel de rang $n$, qui n
remplit aucune condition supplémentaire. La fonction lagrangienne est

$$L = -\frac{1}{2}(\partial_\beta \Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} \partial_\beta \Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} + \varkappa^2 \Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} \Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}). \qquad (5\text{-}$$

Les grandeurs physiques du champ sont toutes déductibles de L. Pa
exemple, le spin du champ est [1] :

$$\left.\begin{aligned} S_{\mu\nu} = -\frac{1}{c}\int_\sigma \sum_{i=1}^{n} [&\Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_{i-1}\mu\alpha_{i+1} \ldots \alpha_n} \partial_\lambda \Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_{i-1}\nu\alpha_{i+1} \ldots \alpha_n} \\ &- \Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_{i-1}\nu\alpha_{i+1} \ldots \alpha_n} \partial_\lambda \Omega_{\alpha_1 \ldots \alpha_{i-1}\mu\alpha_{i+1} \ldots \alpha_n}] d\sigma_\lambda. \end{aligned}\right\} \qquad (5\text{-}$$

[1] Comme convention d'écriture, toutes variables tensorielles dont l'u
des indices est $\alpha_0$ ou $\alpha_{n+1}$ sont nulles.

Nous effectuons la décomposition du champ $\Omega$ d'abord à l'aide de la divergence nulle. Par rapport au premier indice, le schéma de cette décomposition est :

$$\Omega_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n} = \Omega^{(n)}_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n} + \varkappa^{-1}\partial_{\alpha_1}\Omega^{(n-1)}_{\alpha_2\ldots\alpha_n}, \quad \partial_{\alpha_1}\Omega^{(n)}_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n} = 0. \quad (5\text{-}3)$$

Le champ $\Omega$ se décompose ainsi en $\Omega^{(n)}$ et $\Omega^{(n-1)}$. Des procédés semblables peuvent être appliqués aux autres indices. On obtient finalement des champs composants qui remplissent tous la condition de divergence nulle par rapport à tous les indices. Les parties positives et négatives de l'énergie totale du champ $\Omega$ sont ainsi déjà complètement séparées de façon covariante. Le signe d'énergie des champs composants de rang $r$ est déterminé par $(-)^{n-r}$.

Les traces d'un tel champ composant constituent des champs indépendants et peuvent être séparées de façon explicite des autres composantes. Dans le cas du champ composant $\Omega^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_r}$ par exemple, la séparation de la trace par rapport aux deux indices $\alpha_i$ et $\alpha_j$ $(i \neq j)$ s'effectue selon le schéma :

$$\left.\begin{aligned} \Omega^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_r} &= \bar{\Omega}^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_r} + d_{\alpha_i\alpha_j}\bar{\Omega}^{(r-2)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{i-1}\alpha_{i+1}\ldots\alpha_{j-1}\alpha_{j+1}\ldots\alpha_r}, \\ &\bar{\Omega}^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{i-1}\beta\alpha_{i+1}\ldots\alpha_{j-1}\beta\alpha_{j+1}\ldots\alpha_r} = 0, \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}4)$$

où :

$$d_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \varkappa^2\partial_\alpha\partial_\beta.$$

Après l'application des deux sortes de procédés (5-3) et (5-4), le champ $\Omega$ se décompose complètement en des champs composants qui satisfont tous à la condition de divergence nulle par rapport à tous les indices et aussi à la condition de trace nulle par rapport à toutes les paires d'indices. Ils ont tous une énergie totale de signe défini. Les énergies des champs composants d'un même rang $r$ ont un même signe, qui est déterminé par $(-)^{n-r}$.

Pour obtenir des champs irréductibles qui représentent chacun un spin bien défini, il faut encore procéder à la décomposition de ces champs composants à l'égard de la symétrie du tenseur. Par raison de simplicité, nous nous bornerons à l'étude des champs tensoriels soit complètement symétriques soit complètement antisymétriques.

2. ***Champs antisymétriques.*** — Dans l'espace physique à quatre dimensions, les tenseurs complètement antisymétriques se limitent au rang 2, 3 ou 4. Nous avons donc encore à étudier les cas des rangs 3 et 4.

Soit $V_{\alpha\beta\gamma}$ un tenseur antisymétrique de rang 3 qui n'obéit à aucune condition supplémentaire. Le lagrangien est dans ce cas :

$$L^{(V)} = -\frac{1}{2}(\partial_\alpha V_{\beta\gamma\delta}\partial_\alpha V_{\beta\gamma\delta} + \varkappa^2 V_{\alpha\beta\gamma}V_{\alpha\beta\gamma}). \tag{5-5}$$

Les états de spin se décomposeront selon :

$$\left.\begin{aligned} V_{\alpha\beta\gamma} &= \Lambda_{\alpha\beta\gamma} + \varkappa^{-1}(\partial_\alpha\varphi_{\beta\gamma} + \partial_\beta\varphi_{\gamma\alpha} + \partial_\gamma\varphi_{\alpha\beta}), \\ \partial_\alpha\Lambda_{\alpha\beta\gamma} &= 0, \qquad \partial_\alpha\varphi_{\alpha\beta} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{5-6}$$

Le lagrangien (5-5) devient alors :

$$L^{(V)} = L^{(\Lambda)} + L^{(\varphi)},$$

$$L^{(\Lambda)} = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}\xi_{\alpha\beta\gamma\delta}\xi_{\alpha\beta\gamma\delta} + \varkappa^2\Lambda_{\alpha\beta\gamma}\Lambda_{\alpha\beta\gamma}\right), \tag{5-7}$$

$$L^{(\varphi)} = \frac{3}{2}\left(\frac{1}{3}\zeta_{\alpha\beta\gamma}\zeta_{\alpha\beta\gamma} + \varkappa^2\varphi_{\alpha\beta}\varphi_{\alpha\beta}\right), \tag{5-8}$$

où :

$$\xi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \partial_\alpha\Lambda_{\beta\gamma\delta} - \partial_\beta\Lambda_{\gamma\delta\alpha} + \partial_\gamma\Lambda_{\delta\alpha\beta} - \partial_\delta\Lambda_{\alpha\beta\gamma},$$
$$\zeta_{\alpha\beta\gamma} = \partial_\alpha\varphi_{\beta\gamma} + \partial_\beta\varphi_{\gamma\alpha} + \partial_\gamma\varphi_{\alpha\beta}.$$

Dans la décomposition du moment cinétique du champ V, les spins des deux champs composants sont :

$$S^{(\Lambda)}_{\mu\nu} = \frac{3}{c}\int_\sigma(\xi_{\lambda\mu\alpha\beta}\Lambda_{\nu\alpha\beta} - \xi_{\lambda\nu\alpha\beta}\Lambda_{\mu\alpha\beta})d\sigma_\lambda. \tag{5-9}$$

$$S^{(\varphi)}_{\mu\nu} = -\frac{3}{c}\int_\sigma(\zeta_{\lambda\mu\alpha}\varphi_{\nu\alpha} - \zeta_{\lambda\nu\alpha}\varphi_{\mu\alpha})d\sigma_\lambda. \tag{5-10}$$

Le champ $\varphi$ est en fait équivalent à un champ p. v. de divergence nulle (Cf. le paragraphe suivant). $\Lambda$ est un pseudovecteur aussi. Mais les conditions de divergence nulle de $\Lambda$ sont en fait les conditions de rotation nulle de ce champ sous forme p. v. Donc $\Lambda$ est équivalent à un champ p. s. En effet, il est évident que $S^{(\Lambda)}_{\mu\nu} = 0$. V est lui-même un pseudovecteur. La décomposition des états de spin de V peut donc s'effectuer par deux méthodes différentes suivant que le champ est considéré sous forme d'un tenseur antisymétrique (schéma (5-5)) ou sous forme de pseudovecteur (schéma (1-15)). Mais les résultats sont les mêmes (Voir le paragraphe suivant).

Dans le cas d'un tenseur antisymétrique de rang 4, $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}$, la rotation n'existe pas. Le schéma de décomposition est dans ce cas :

$$\left.\begin{aligned} \Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} + \varkappa^{-1}(\partial_\alpha\Lambda_{\beta\gamma\delta} - \partial_\beta\Lambda_{\gamma\delta\alpha} + \partial_\gamma\Lambda_{\delta\alpha\beta} - \partial_\delta\Lambda_{\alpha\beta\gamma}), \\ \partial_\alpha\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} &= 0, \qquad \partial_\alpha\Lambda_{\alpha\beta\gamma} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{5-11}$$

Si l'on met $\sigma_0 = -i\sigma_{1234}$, les conditions de divergence nulle de $\sigma$ deviennent simplement $\partial_\alpha \sigma_0 = 0$. $\sigma$ est donc un champ nul. Alors (5-11) nous montre que le champ $\Sigma$ est équivalent à $\Lambda$, donc à un champ p. v. de rotation nulle.

En conclusion, aucun champ tensoriel antisymétrique ne peut représenter un spin supérieur à 1. Un tel champ a, ou bien une seule composante non nulle (rang 0 ou 4) qui correspond au spin 0, ou bien quatre composantes (rang 1 ou 3) représentant un spin 1 et un spin 0, ou bien enfin six composantes (rang 2) représentant deux spins 1. Le schéma de décomposition des états de spin d'un champ antisymétrique de rang $n$ peut se résumer dans une formule générale :

$$\left.\begin{aligned} &\Phi_{\alpha_1\ldots\alpha_n} = \Phi^{(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n} + \varkappa^{-1}\sum_{i=1}^{n}(-)^{n(i-1)}\partial_{\alpha_i}\Phi^{(n-1)}_{\alpha_{i+1}\ldots\alpha_n\alpha_1\ldots\alpha_{i-1}}, \\ &\partial_{\alpha_i}\Phi^{(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_i\ldots\alpha_n} = 0, \qquad \partial_{\alpha_i}\Phi^{(n-1)}_{\alpha_1\ldots\alpha_i\ldots\alpha_{n-1}} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}12)$$

Un tel champ se compose d'au plus deux champs composants de spin bien défini.

3. ***Equivalence physique des champs.*** — Nous avons mentionné au chapitre IV qu'un champ tensoriel de rang 2 antisymétrique de divergence nulle est, au point de vue physique, équivalent à un champ p. v. de divergence nulle. La raison en est très simple, car, si $\partial_\alpha \varphi_{\alpha\beta} = 0$, $\varphi$ est alors déductible d'un tenseur antisymétrique de rang 3 selon $\varphi_{\beta\gamma} = \partial_\alpha \Lambda_{\alpha\beta\gamma}$. Ce genre d'équivalence peut être démontré à l'aide d'un procédé général dans le formalisme lagrangien. Pour une étude complète, nous prendrons en considération aussi les interactions linéaires avec un autre champ, champ spinoriel de Dirac par exemple. Définissons maintenant :

$$\overline{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma} = \varkappa^{-1}(\partial_\alpha\varphi_{\beta\gamma} + \partial_\beta\varphi_{\gamma\alpha} + \partial_\gamma\varphi_{\alpha\beta}), \quad (5\text{-}13)$$

qui est en fait le moment conjugué de $\varphi$. Le lagrangien du champ $\varphi$ avec des interactions linéaires est alors :

$$L = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}\overline{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma}\overline{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma} + \varphi_{\alpha\beta}\varphi_{\alpha\beta}\right) + m_{\alpha\beta}\varphi_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}J_{\alpha\beta\gamma}\overline{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma}. \quad (5\text{-}14)$$

L'équation du champ $\varphi$ s'écrit donc :

$$\partial_\alpha\overline{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma} - \varkappa\varphi_{\beta\gamma} = -\varkappa m_{\beta\gamma} + \partial_\alpha J_{\alpha\beta\gamma}, \quad (5\text{-}15)$$

d'où la condition supplémentaire de $\varphi$ :

$$\partial_\alpha\varphi_{\alpha\beta} = \partial_\alpha m_{\alpha\beta}. \quad (5\text{-}16)$$

Mettons [1] :

$$\varphi_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta} = j\bar{\varphi}_{\alpha\beta}, \qquad \bar{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma} - J_{\alpha\beta\gamma} = j\Lambda_{\alpha\beta\gamma}. \qquad (5\text{-}17$$

L'équation (5-15) devient :

$$\bar{\varphi}_{\beta\gamma} = \varkappa^{-1}\partial_{\alpha}\Lambda_{\alpha\beta\gamma}. \qquad (5\text{-}18$$

Avec les définitions (5-13) et (5-17), nous avons :

$$\left.\begin{aligned} &\partial_{\alpha}\bar{\varphi}_{\beta\gamma} + \partial_{\beta}\bar{\varphi}_{\gamma\alpha} + \partial_{\gamma}\bar{\varphi}_{\alpha\beta} - \varkappa\Lambda_{\alpha\beta\gamma} \\ &\qquad = -j[\varkappa J_{\alpha\beta\gamma} - (\partial_{\alpha}m_{\beta\gamma} + \partial_{\beta}m_{\gamma\alpha} + \partial_{\gamma}m_{\alpha\beta})]. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}19$$

Cette équation est bien l'équation d'un champ avec $\Lambda$ comme variable
qui obéissent à la condition supplémentaire de rotation :

$$\left.\begin{aligned} &\partial_{\alpha}\Lambda_{\beta\gamma\delta} - \partial_{\beta}\Lambda_{\gamma\delta\alpha} + \partial_{\gamma}\Lambda_{\delta\alpha\beta} - \partial_{\delta}\Lambda_{\alpha\beta\gamma} \\ &\qquad = j(\partial_{\alpha}J_{\beta\gamma\delta} - \partial_{\beta}J_{\gamma\delta\alpha} + \partial_{\gamma}J_{\delta\alpha\beta} - \partial_{\delta}J_{\alpha\beta\gamma}). \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}20$$

Cette condition peut être déduite, soit directement de l'équation (5-19
soit de la définition de $\Lambda$ (5-17) à l'aide de (5-13). Mettons maintenant

$$\left.\begin{aligned} \varphi'_{\alpha\beta} &= \varphi_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2}m_{\alpha\beta} = j\bar{\varphi}_{\alpha\beta} + \tfrac{1}{2}m_{\alpha\beta}, \\ \Lambda'_{\alpha\beta\gamma} &= \bar{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma} - \tfrac{1}{2}J_{\alpha\beta\gamma} = j\Lambda_{\alpha\beta\gamma} + \tfrac{1}{2}J_{\alpha\beta\gamma} \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}21$$

Le lagrangien (5-14) devient alors :

$$L = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}\Lambda'_{\alpha\beta\gamma}\Lambda'_{\alpha\beta\gamma} + \varphi'_{\alpha\beta}\varphi'_{\alpha\beta}\right) + \frac{1}{2}m_{\alpha\beta}\varphi_{\alpha\beta} + \frac{1}{6}J_{\alpha\beta\gamma}\Lambda'_{\alpha\beta\gamma}. \quad (5\text{-}22$$

A l'aide de (5-21), il peut s'écrire aussi :

$$L = \frac{1}{3}\left\{\frac{1}{2}\left(3\bar{\varphi}_{\alpha\beta}\bar{\varphi}_{\alpha\beta} + \Lambda_{\alpha\beta\gamma}\Lambda_{\alpha\beta\gamma}\right) - jJ_{\alpha\beta\gamma}\Lambda_{\alpha\beta\gamma} - 3jm_{\alpha\beta}\bar{\varphi}_{\alpha\beta}.\right\} \quad (5\text{-}23$$

Dans (5-23), $\Lambda$ est pris comme variable du champ et $\varphi$ comme momen
conjugué. D'autre part, d'après (5-14), le spin du champ $\varphi$ est :

$$S_{\mu\nu} = \frac{2\varkappa}{c}\int_{\sigma}(\bar{\Lambda}_{\lambda\mu\alpha}\varphi_{\nu\alpha} - \bar{\Lambda}_{\lambda\nu\alpha}\varphi_{\mu\alpha})d\sigma_{\lambda}. \quad (5\text{-}24$$

Avec les définitions (5-17) en l'absence d'interaction, (5-24) devient

$$S_{\mu\nu} = \frac{2\varkappa}{c}\int_{\sigma}(\bar{\varphi}_{\mu\alpha}\Lambda_{\lambda\nu\alpha} - \bar{\varphi}_{\nu\alpha}\Lambda_{\lambda\mu\alpha})d\sigma_{\lambda}, \quad (5\text{-}2$$

qui est justement le spin du champ $\Lambda$ que l'on peut déduire direct

[1] $j$ est un nombre imaginaire mais indépendant de $i$ : $j^2 = -1$, ma
$j^* = j$. Il est introduit pour que l'énergie totale du champ considéré so
positive sous forme de $\Lambda$ comme sous forme de $\varphi$ (Cf. le paragraphe 3 c
chapitre II).

ment du lagrangien (5-23). Avec (5-21) (sans interaction ici), les expressions (5-24) et (5-25) deviennent toutes les deux :

$$S_{\mu\nu} = \frac{2\varkappa}{c} \int_\sigma (\Lambda'_{\lambda\mu\alpha}\varphi'_{\nu\alpha} - \Lambda'_{\lambda\nu\alpha}\varphi'_{\mu\alpha}) d\sigma_\lambda. \tag{5-26}$$

Le lagrangien (5-22) et le spin (5-26) sont complètement symétriques par rapport à $\varphi'$ et $\Lambda'$. Ils décrivent donc un champ, soit avec $\varphi'$ comme variable et $\Lambda'$ comme moment conjugué, soit avec $\Lambda'$ comme variable et $\varphi'$ comme moment conjugué. Le rôle de la variable d'un champ et celui du moment conjugué sont donc interchangeables, et les deux aspects d'un champ, apparemment différents, sont identiques au point de vue physique. Le facteur imaginaire $j$ a été introduit pour que l'énergie totale du champ soit positive sous un aspect comme sous l'autre. Dans les couplages, $j$ tient justement compte de l'échange de rôle entre la variable et le moment conjugué, car celui-ci est toujours la dérivée première de celle-là.

Ainsi, un champ antisymétrique de rang 2, $\varphi$, qui obéit à la condition de divergence nulle et a donc comme moment conjugué la rotation de $\varphi$ (c'est-à-dire, $\Lambda$), est, au point de vue physique, équivalent à un champ antisymétrique de rang 3 avec justement cette rotation ($\Lambda$) comme variable. Ce dernier champ obéit alors à la condition de rotation nulle et a ainsi comme moment conjugué la divergence de $\Lambda$, qui est justement $\varphi$.

Ce théorème d'équivalence s'applique aux champs tensoriels antisymétriques de n'importe quel rang. Ainsi, en général, un champ antisymétrique de divergence nulle, ayant donc la rotation comme moment conjugué, est équivalent à un certain autre champ antisymétrique avec cette rotation comme variable. Ce dernier champ obéit alors à la condition de rotation nulle et a, comme moment conjugué, la divergence, qui est justement la variable du premier champ. Ou encore, un champ antisymétrique de rotation nulle, ayant ainsi la divergence comme moment conjugué, est équivalent à un champ antisymétrique avec cette divergence comme variable. Celui-ci obéit alors à la condition de divergence nulle et a donc, comme moment conjugué, la rotation, qui est justement la variable du premier champ.

Par exemple, un champ v. de divergence nulle a, comme moment conjugué, la rotation du vecteur. Cette rotation constitue un champ t. antisymétrique de rang 2 de rotation nulle. Le moment conjugué de ce champ est la divergence du tenseur, qui est justement le vecteur du champ v. D'autre part, si un champ v. obéit à la condition de rotation nulle, le moment conjugué est alors la divergence du vecteur. Cette divergence, un scalaire, constitue un champ scalaire qui a, comme moment conjugué, justement le vecteur du champ v. Un champ v. de rotation nulle est donc équivalent à un champ s., ce qui est d'ailleurs déjà démontré au chapitre premier.

Dans le cas du champ électromagnétique (cas v. de masse propre nulle), on peut prendre, en effet, soit le vecteur potentiel $a_\lambda$ comme variable et alors les grandeurs de champ $f_{\lambda\rho}$ comme moment conjugué, soit le contraire.

Ce théorème d'équivalence s'applique aussi au champ spinoriel de Dirac. En général, $\psi$ est pris comme variable du champ et $\psi^+$ est le moment conjugué. Mais $\psi^+$ peut bien être considéré comme variable du champ et $\psi$ est alors le moment conjugué. Dans ce cas particulier, l'échange de rôle entre variable et moment conjugué correspond à la conjugaison de charge du champ spinoriel. Mais cet échange de rôle n'entraîne pas de changement d'aspect du champ, car $\psi$ et $\psi^+$ sont deux spineurs d'une même variance relativiste. Le théorème d'équivalence est également applicable aux champs tensoriels symétriques de divergence et de trace nulles donc de spin total bien défini.

Ce théorème pourrait avoir certaines applications utiles dans la théorie quantique des champs. Par exemple, la renormalisation rencontre des difficultés de la part de certains couplages formés des dérivées des champs mésoniques [9] [21] [24]. D'après ce théorème, on peut toujours remplacer un champ mésonique par son « équivalent ». Le couplage de dérivée deviendra alors un couplage direct sans dérivée. On pourrait peut-être éviter de cette manière certaines difficultés.

4. ***Champs symétriques.*** — Soit $\Theta_{\alpha_1\ldots\alpha_n}$ un champ tensoriel symétrique de rang $n$. Effectuons d'abord la décomposition des états de spin à l'aide de la divergence nulle. Le schéma de cette décomposition est évidemment une généralisation de (4-25) :

$$\left.\begin{aligned}\Theta_{\alpha_1\ldots\alpha_n} &= \Theta^{(n)}_{\alpha_1\ldots\alpha_n} + \varkappa^{-1}\sum_{i=1}^{n}\partial_{\alpha_i}\Theta^{(n-1)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{i-1}\alpha_{i+1}\ldots\alpha_n}\\ &+ \varkappa^{-2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\partial_{\alpha_i}\partial_{\alpha_j}\Theta^{(n-2)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{i-1}\alpha_{i+1}\ldots\alpha_{j-1}\alpha_{j+1}\ldots\alpha_n}\\ &+\ldots+\varkappa^{-(n-1)}\sum_{i=1}^{n}\partial_{\alpha_1}\ldots\partial_{\alpha_{i-1}}\partial_{\alpha_{i+1}}\ldots\partial_{\alpha_n}\Theta^{(1)}_{\alpha_i}+\varkappa^{-n}\partial_{\alpha_1}\ldots\partial_{\alpha_n}\Theta^{(0)},\\ \partial_{\alpha_i}\Theta^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_i\ldots\alpha_r} &= 0, \qquad (i, j, r, = 1, 2, \ldots, n).\end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}27)$$

Le champ $\Theta$ se décompose ainsi en $n+1$ composantes symétriques de rang $n, n-1, \ldots, 0$ respectivement. L'énergie de ces composantes est soit définitivement positive, soit définitivement négative. Le signe d'énergie de la composante de rang $r$ est déterminé par $(-)^{n-r}$. La décomposition à l'aide de la trace nulle s'effectue selon le schéma :

$$\left.\begin{aligned}\Theta^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_r} &= \bar{\Theta}^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_r} + \sum_{i\neq j=1}^{n}\sum d_{\alpha_i\alpha_j}\bar{\Theta}^{(r-2)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{i-1}\alpha_{i+1}\ldots\alpha_{j-1}\alpha_{j+1}\ldots\alpha_r},\\ \bar{\Theta}^{(r)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{i-1}\beta\alpha_{i+1}\ldots\alpha_{j-1}\beta\alpha_{j+1}\ldots\alpha_r} &= 0, \quad (i, j, r = 1, 2, \ldots n).\end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}28)$$

$\overline{\Theta}^{(r-2)}$ est un champ symétrique de rang $r-2$, qui ne remplit pas encore la condition de trace nulle. On le soumet alors aussi à la décomposition du type (5-28). Et ainsi de suite. A la suite des deux sortes de procédés (5-27) et (5-28), les champs composants obtenus satisfont tous aux conditions supplémentaires de divergence et de trace nulles. Le signe d'énergie des composantes de rang $r$ est toujours déterminé par $(-)^{n-r}$.

Un tenseur symétrique de rang $n$ compte $N(n)=(n+1)(n+2)(n+3)/6$ composantes distinctes. Les divergences et les traces nulles d'un tel tenseur comptent ensemble $N(n-1)+N(n-2)-N(n-3)$ conditions indépendantes. Le nombre des composantes indépendantes d'un tenseur symétrique de rang $n$ de divergence et de trace nulles est donc égal à :

$$N(n)-N(n-1)-N(n-2)+N(n-3)=2n+1. \tag{5-29}$$

Il est justement aussi le nombre des états possibles d'un spin total $n$. Ainsi, les champs composants de $\Theta$ constituent chacun une description irréductible d'un spin bien défini dont l'unité est égale à leur rang. Selon les spins, les $N(n)$ composantes d'un champ tensoriel symétrique de rang $n$ sans condition supplémentaire, $\Theta_{\alpha_1\ldots\alpha_n}$, se répartissent de la façon suivante :

*Rang pair* ($n=2m$). — Le champ se compose de :

$m-s+1$ champs de spin total $2s$ (énergie positive) ($s=0, 1, 2, \ldots, m$). — Chacun d'eux a $2(2s)+1$ composantes indépendantes ;

et $m-s+1$ champs de spin total $2s-1$ (énergie négative) ($s=1, 2, \ldots, m$). — Chacun d'eux a $2(2s-1)+1$ composantes indépendantes.

*Rang impair* ($n=2m+1$). — Le champ se compose de :

$m-s+1$ champs de spin total $2s+1$ (énergie positive) ($s=0, 1, 2, \ldots, m$). — Chacun d'eux a $2(2s+1)+1$ composantes indépendantes ;

et $m-s+1$ champs de spin total $2s$ (énergie négative) ($s=0, 1, 2, \ldots, m$). — Chacun d'eux a $2(2s)+1$ composantes indépendantes.

Par exemple, le champ tensoriel symétrique de rang 3 sans condition supplémentaire, $\Theta_{\alpha\beta\gamma}$, se décompose selon le schéma complet suivant :

$$\left.\begin{aligned}\Theta_{\alpha\beta\gamma} &= \overline{\Theta}_{\alpha\beta\gamma} + \varkappa^{-1}(\partial_\alpha\overline{\theta}_{\beta\gamma} + \partial_\beta\overline{\theta}_{\gamma\alpha} + \partial_\gamma\overline{\theta}_{\alpha\beta}) \\ &\quad + \varkappa^{-2}(\partial_\beta\partial_\gamma B_\alpha + \partial_\gamma\partial_\alpha B_\beta + \partial_\alpha\partial_\beta B_\gamma) + \varkappa^{-3}\partial_\alpha\partial_\beta\partial_\gamma\Sigma \\ &\quad + (d_{\beta\gamma}\overline{B}_\alpha + d_{\gamma\alpha}\overline{B}_\beta + d_{\alpha\beta}\overline{B}_\gamma) + \varkappa^{-1}(d_{\beta\gamma}\partial_\alpha\overline{\Sigma} + d_{\gamma\alpha}\partial_\beta\overline{\Sigma} + d_{\alpha\beta}\partial_\gamma\overline{\Sigma}),\end{aligned}\right\} \tag{5-30}$$

où : $\overline{\Theta}_{\alpha\alpha\beta}=0, \quad \overline{\theta}_{\alpha\alpha}=0, \quad \partial_\alpha\overline{\Theta}_{\alpha\beta\gamma}=0,$

$\partial_\alpha\overline{\theta}_{\alpha\beta}=0, \quad \partial_\alpha\overline{B}_\alpha=0, \quad \partial_\alpha B_\alpha=0.$

Le champ $\Theta_{\varkappa\beta\gamma}$ est donc composé d'un spin 3 ($\overline{\Theta}$ d'énergie positive), d'un spin 2 ($\overline{\theta}_{\varkappa\beta}$ d'énergie négative), de deux spins 1 (B et $\overline{\mathrm{B}}$, tous deux d'énergie positive) et enfin de deux spins 0 ($\Sigma$ et $\overline{\Sigma}$, tous deux d'énergie négative).

5. ***Champs tensoriels de spin total unique.*** — De l'étude de la décomposition des spins, on peut tirer une méthode nouvelle et systématique pour déduire les équations des champs tensoriels de spin total unique, équations qui impliquent en elles-mêmes les conditions supplémentaires de divergence et de trace nulles de façon automatique. Le principe de cette méthode est le suivant. Prenons un champ symétrique de rang $n$ sans le soumettre à aucune condition supplémentaire. Les états de spin de ce champ se décomposeront alors de façon explicite et covariante à l'aide des conditions de divergence et de trace nulles selon un certain schéma bien défini. Dans ce schéma, on éliminera toutes les variables, qui correspondent à des spins plus petits que $n$ (c'est-à-dire $n-1$, $n-2$, ..., 0), en faveur de la variable du champ originel sans condition supplémentaire. Puis, à la place de cette variable, nous réintroduirons encore une fois le schéma de décomposition. En constatant certaines opérations identiquement nulles, nous obtiendrons l'équation recherchée du champ composant symétrique de rang $n$ et de spin total unique $n$.

Pour une explication de cette méthode, nous prenons d'abord le cas le plus simple : spin 1. Pour un champ v. sans condition supplémentaire, les états de spin se décomposent selon le schéma (1-15). De celui-ci, on tire $\Sigma = \varkappa^{-1}\partial_\lambda A_\lambda$. Le schéma (1-15) peut donc s'écrire :

$$B_\lambda = A_\lambda - \varkappa^{-2}\partial_\lambda\partial_\rho A_\rho.$$

Alors :

$$\varkappa^2 B_\lambda = (\delta_{\lambda\rho}\Box - \partial_\lambda\partial_\rho)A_\rho. \tag{5-31}$$

En réintroduisant le schéma (1-15) dans le second membre de (5-31) et en constatant l'identité $D_{\lambda\rho}\partial_\rho\Sigma = 0$, nous obtenons de (5-31) l'équation :

$$\varkappa^2 B_\lambda = D_{\lambda\rho}B_\rho, \qquad (D_{\lambda\rho} = \delta_{\lambda\rho}\Box - \partial_\lambda\partial_\rho). \tag{5-32}$$

Cette équation implique en elle-même la condition de divergence nulle. Elle est l'équation du champ de spin total 1.

Nous appliquons cette méthode à un cas plus compliqué : le spin 2. Un champ symétrique de rang 2 sans condition supplémentaire se décompose par rapport aux spins selon le schéma (4-40), d'où l'on tire :

$$\Sigma = \varkappa^{-2}\partial_\lambda\partial_\rho\Theta_{\lambda\rho}, \qquad \overline{\Sigma} = \frac{1}{3}d_{\lambda\rho}\Theta_{\lambda\rho}, \qquad B^\lambda + \varkappa^{-1}\partial_\lambda\Sigma = \varkappa^{-1}\partial_\rho\Theta_{\lambda\rho}. \tag{5-33}$$

lors (4-40) devient :

$$\left.\begin{aligned} {}^{2}\bar{\theta}_{\lambda\rho} = \varkappa^2\Theta_{\lambda\rho} - (\partial_\lambda\partial_\nu\Theta_{\rho\nu} + \partial_\rho\partial_\nu\Theta_{\lambda\nu}) + \delta_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\Theta_{\mu\nu} \\ - \frac{1}{3}\varkappa^2 d_{\lambda\rho}\Theta_{\nu\nu} - \frac{2}{3} d_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\Theta_{\mu\nu}. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}34)$$

lais $\varkappa^2\Theta_{\lambda\rho} = \square\,\Theta_{\lambda\rho}$, cette équation peut donc s'écrire :

$$\left.\begin{aligned} {}^{2}\bar{\theta}_{\lambda\rho} = \square\,\Theta_{\lambda\rho} - (\partial_\lambda\partial_\nu\Theta_{\rho\nu} + \partial_\rho\partial_\nu\Theta_{\lambda\nu}) + \delta_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\Theta_{\mu\nu} \\ - \frac{1}{3} D_{\lambda\rho}\Theta_{\nu\nu} - \frac{2}{3}\varkappa^{-2} D_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\Theta_{\mu\nu}. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}35)$$

)ans cette équation, si l'on remplace $\Theta_{\lambda\rho}$ par $\partial_\lambda B_\rho + \partial_\rho B_\lambda$, le second nembre sera identiquement nul. Il en sera ainsi également quand $\Theta_{\lambda\rho}$ st remplacé par $\partial_\lambda\partial_\rho\Sigma$ ou $d_{\lambda\rho}\bar{\Sigma}$. Alors, en réintroduisant le schéma (4-40) ans le second membre de l'équation (5-35), celle-ci devient :

$$\left.\begin{aligned} (\square - \varkappa^2)\bar{\theta}_{\lambda\rho} - (\partial_\lambda\partial_\nu\bar{\theta}_{\rho\nu} + \partial_\rho\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\nu}) + \delta_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\bar{\theta}_{\mu\nu} \\ - \frac{1}{3} D_{\lambda\rho}\bar{\theta}_{\nu\nu} - \frac{2}{3}\varkappa^{-2} D_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\bar{\theta}_{\mu\nu} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}36)$$

)ans cette équation, $\bar{\theta}_{\lambda\rho}$ satisfait aux conditions de divergence et de race nulles.

Mais l'équation du champ doit être une équation du second ordre. En bandonnant, dans (5-36), le dernier terme qui contient des dérivées du e ordre, on obtient :

$$(\square - \varkappa^2)\bar{\theta}_{\lambda\rho} - (\partial_\lambda\partial_\nu\bar{\theta}_{\rho\nu} + \partial_\rho\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\nu}) + \delta_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\bar{\theta}_{\mu\nu} - \frac{1}{3} D_{\lambda\rho}\bar{\theta}_{\nu\nu} = 0. \quad (5\text{-}37)$$

e cette équation, on tire :

$$\varkappa^2\partial_\lambda\bar{\theta}_{\lambda\rho} = 0, \qquad \varkappa^2\bar{\theta}_{\lambda\lambda} = 2\partial_\lambda\partial_\rho\bar{\theta}_{\lambda\rho}. \quad (5\text{-}38)$$

insi, $\bar{\theta}$ satisfait encore aux deux conditions supplémentaires. A l'aide e la deuxième relation de (5-38), l'équation (5-37) peut s'écrire :

$$\left.\begin{aligned} (\square - \varkappa^2)\bar{\theta}_{\lambda\rho} - (\partial_\lambda\partial_\nu\bar{\theta}_{\rho\nu} + \partial_\rho\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\nu}) + \frac{1}{3}(\delta_{\lambda\rho}\partial_\mu\partial_\nu\bar{\theta}_{\mu\nu} + \partial_\lambda\partial_\rho\bar{\theta}_{\nu\nu}) \\ - \frac{1}{3}\delta_{\lambda\rho}(\square - \varkappa^2)\bar{\theta}_{\nu\nu} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}39)$$

e cette équation, on tire les relations suivantes :

$$\varkappa^2\partial_\lambda\bar{\theta}_{\lambda\rho} = -\frac{1}{3}\partial_\rho(\varkappa^2\bar{\theta}_{\lambda\lambda} - 2\partial_\lambda\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\nu}), \qquad \varkappa^2\bar{\theta}_{\lambda\lambda} = 2\partial_\lambda\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\nu}. \quad (5\text{-}40)$$

orsque $\varkappa \neq 0$, $\bar{\theta}$ satisfait toujours aux deux conditions supplémentaires.

Nous prenons l'équation (5-39) pour l'équation du champ de spin tal unique 2. Il est en fait plus simple de construire un lagrangien

correspondant à cette équation qu'à l'équation (5-37). Nous avons dans ce cas :

$$\left.\begin{aligned} L = & -\frac{1}{2}(\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\rho}\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\rho} + \varkappa^2\bar{\theta}_{\lambda\rho}\bar{\theta}_{\lambda\rho}) + \partial_\lambda\bar{\theta}_{\rho\nu}\partial_\rho\bar{\theta}_{\lambda\nu} \\ & -\frac{1}{3}\partial_\lambda\bar{\theta}_{\lambda\rho}\partial_\rho\bar{\theta}_{\nu\nu} + \frac{1}{6}(\partial_\nu\bar{\theta}_{\lambda\lambda}\partial_\nu\bar{\theta}_{\rho\rho} + \varkappa^2\bar{\theta}_{\lambda\lambda}\bar{\theta}_{\rho\rho}). \end{aligned}\right\} \quad (5\text{-}41)$$

Au cas où la masse propre est nulle, on peut évidemment obtenir une équation et un lagrangien en mettant $\varkappa = 0$ dans (5-39) et (5-41). Mais, dans ce cas, l'équation du champ n'implique plus automatiquement les conditions de divergence et de trace nulles. Le spin d'un tel champ est alors impossible à préciser, si l'on ne lui impose pas *a priori* ces deux conditions supplémentaires.

MM. Fierz et Pauli ont déduit aussi une équation du type (5-39) [11] [12]. Leur méthode consiste à supposer d'abord une fonction lagrangienne caractérisée par des coefficients numériques pour les différents groupes de termes du lagrangien. De ce lagrangien, on déduira l'équation du champ. On déterminera alors les coefficients numériques de telle sorte que les conditions de divergence et de trace nulles soient impliquées automatiquement dans cette équation. Ici, au lieu de méthode empirique, nous avons développé une méthode systématique pour la déduction d'une telle équation. Notre équation (5-39) est pourtant différente de celle de Fierz et Pauli. En fait, la solution du problème n'est pas unique dans le cas où le spin est supérieur à 1. Cela s'explique par le fait qu'il peut y avoir plusieurs moyens pour abandonner de façon compatible les termes de dérivées d'ordre supérieur à 2 dans l'équation (5-36). La méthode développée ici peut s'appliquer également aux champs de spin total supérieur à 2. Mais il sera alors très compliqué d'abandonner de façon compatible des termes de dérivées afin d'arriver à une équation différentielle seulement du second ordre.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1. *Non soumis à des conditions supplémentaires*, les champs tensoriels sont en général tous composés de plusieurs spins totaux différents mais bien définis. Les états de spin peuvent être complètement séparés de façon explicite et covariante à l'aide des conditions de divergence et de trace nulles et à l'aide de la symétrie tensorielle. Dans le cas des champs tensoriels antisymétriques, les états de spin se décomposent avec un procédé à l'aide de la divergence nulle et ce procédé seul est suffisant. Pour les champs symétriques, le procédé de divergence nulle n'est plus suffisant pour la décomposition complète des spins. Il faut y introduire encore un second procédé, celui à l'aide de la trace nulle. Les deux procédés combinés sont alors suffisants. La

trace d'un champ tensoriel constitue en fait un champ composant à part, qui peut être séparé de façon explicite des autres composantes. Ainsi, chaque composante non nulle d'un champ tensoriel représente un certain état de spin bien défini et les états de spin peuvent être complètement séparés de façon covariante.

2. *Si la masse propre est nulle* ($\varkappa = 0$), la trace d'un champ tensoriel peut toujours être séparée comme un champ composant indépendant, étant donné que la condition de trace n'est qu'une simple relation algébrique entre certaines composantes du champ. Mais la décomposition explicite des états de spin par le procédé de divergence nulle ne peut plus être effectuée dans ce cas. Le schéma de ce procédé devient la transformation de jauge et le champ est invariant de jauge, à condition qu'il obéisse lui-même *a priori* à la condition de divergence nulle. Si non, un tel procédé de décomposition ne peut lui être appliqué et la décomposition des états de spin ne peut être effectuée de façon explicite. Il est alors impossible de préciser quel spin ou quel mélange de spins peut représenter un tel champ. La masse propre rigoureusement nulle constitue donc un cas singulier en ce qui concerne les états de spin des champs tensoriels.

3. *Le problème a été étudié aussi dans l'espace des moments.* On a alors précisé la signification physique du procédé de décomposition à l'aide de la condition de divergence nulle et la signification de cette condition elle-même avec l'idée d'une certaine transformation de système de référence. Dans la quantification d'un champ tensoriel, nous avons aussi montré de quelle façon on peut préciser les processus d'émission et d'absorption d'un quantum de spin total et de polarisation bien définis.

4. *L'interaction d'un champ tensoriel avec un autre champ* (champ spinoriel de Dirac par exemple) a été étudiée d'abord par des couplages qui sont linéaires dans les variables du champ tensoriel ou dans leurs dérivées premières. La décomposition des états de spin s'effectue ici encore de façon parfaite tout comme dans le cas où l'interaction est absente. Les champs composants tensoriels ne sont soumis à aucune interaction mutuelle et ils ont chacun des interactions séparées avec le champ spinoriel par des couplages linéaires respectifs comme dans les théories habituelles. Nous avons étudié également l'interaction avec un champ électromagnétique en tenant compte de l'invariance de jauge. Comme les couplages sont dans ce cas quadratiques dans les variables du champ tensoriel considéré, une décomposition parfaite des états de spin n'est plus possible en ce qui concerne l'interaction. Dans le cas d'un champ vectoriel par exemple, les champs composants de spin 1 et 0 sont en effet soumis à certaines interactions mutuelles du premier et du second ordre par l'intermédiaire du champ électromagnétique. D'autre part, la composante de spin 0 est soumise à une inter-

action supplémentaire non habituelle du second ordre avec le champ électromagnétique. Avec les interactions mutuelles entre les états des spins totaux différents, on peut envisager la possibilité d'un changement de spin total d'un boson chargé dans certains processus de nature électromagnétique. Comme exemple, nous avons calculé les sections efficaces d'un tel changement de spin au cours d'une diffusion d'un boson par le champ coulombien d'un noyau et dans la collision d'un boson avec un photon (effet Compton).

5. *L'énergie négative de certains états de spin* constitue une grande difficulté théorique dans les champs tensoriels sans condition supplémentaire. Nous pensons qu'il serait possible de l'éviter au moins par un certain artifice mathématique, par exemple par l'introduction d'un plan complexe bien choisi pour définir les variables des champs (Ce plan complexe est évidemment indépendant de celui qu'on adopte habituellement pour tenir compte des champs chargés). Quant à l'étude des problèmes physiques concernant seulement l'interaction, nous avons démontré qu'il n'y a pas de difficulté résultant de l'énergie négative au sein des champs tensoriels. C'est le cas surtout dans les processus de quanta virtuels. Pour traiter ces processus virtuels, on a en fait trouvé des avantages de simplicité en laissant de côté les conditions supplémentaires. Dans l'électrodynamique, en raison de la masse propre nulle du photon, la condition de Lorentz est une restriction superflue pour les processus de photons virtuels.

6. *Dans la décomposition des états de spin d'un champ tensoriel*, le procédé de divergence nulle peut toujours être remplacé par un procédé à l'aide de la rotation nulle. Ces deux procédés aboutissent évidemment à des champs composants de variance différente. Mais on démontre qu'ils sont équivalents, c'est-à-dire qu'un champ tensoriel de divergence nulle est, au point de vue physique, équivalent à un certain autre champ tensoriel de rotation nulle. D'une façon générale, nous avons démontré un théorème qui exprime l'interchangeabilité de rôle entre variable et moment conjugué d'un champ.

7. *De la décomposition explicite et covariante des états de spin*, nous avons tiré une méthode nouvelle et systématique pour déduire les équations des champs tensoriels de spin total unique, équations qui impliquent en elles-mêmes les conditions supplémentaires de divergence et de trace nulles de façon automatique, lorsque $\varkappa \neq 0$. Cette méthode a été appliquée aux cas des spins 1 et 2.

8. *A partir des relations de commutation* des variables tensorielles sans condition supplémentaire, celles des champs tensoriels remplissant les conditions de divergence et de trace nulles ont été déduites d'une façon très simple à l'aide des procédés de décomposition des spins.

9. *L'interaction d'un champ vectoriel ou pseudovectoriel* avec un champ spinoriel et celle avec un champ électromagnétique ont été formulées aussi dans la représentation d'interaction [27] [28] [29]. Grâce à l'absence de condition supplémentaire, les opérateurs hamiltoniens d'interaction qui déterminent l'évolution du système des champs sont simples à déterminer. A la suite de la décomposition des états de spin dans cette représentation, on déduit facilement les représentations d'interaction des champs composants avec le champ spinoriel ou électromagnétique, ce problème étant beaucoup plus compliqué à étudier directement à cause de la condition de divergence nulle [3] [17] [33]. Cette méthode peut être appliquée également aux cas des spins supérieurs à 1. Faute de place, nous n'avons pas donné les résultats dans ce texte.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Barajas, G. D. Birkhoff, C. Graef et M. S. Vallarta. — *Phys. Rev.*, 1944, **66**, 138.
[2] F. J. Belinfante. — *Physica*, 1938, **4**, 887.
[3] F. J. Belinfante. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 66.
[4] J. M. Berger, L. L. Foldy et R. K. Osborn. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1061.
[5] H. A. Bethe. — *Properties of Pi mesons* (Conférences données au California Institute of Technology, mai 1952).
[6] G. D. Birkhoff. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1943, **29**, 231; *Ibid.*, 1944, **30**, 324.
[7] L. de Broglie. — *Une nouvelle théorie de la lumière*. 1940-1942, Hermann, Paris.
[8] L. de Broglie. — *Théorie générale des particules à spin (Méthode de fusion)*, 2e édition, 1954, Gauthier-Villars, Paris.
[9] F. J. Dyson. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1736.
[10] F. J. Dyson. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 929.
[11] M. Fierz. — *Helv. Phys. Acta*, 1939, **12**, 3 et 297.
[12] M. Fierz et W. Pauli. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1939, A **173**, 211.
[13] L. L. Foldy. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 168.
[14] W. Heitler. — *Quantum Theory of Radiation*, 3e édition, 1954, Oxford University Press.
[15] E. L. Hill. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 253.
[16] S. Kanesawa et S. Tomonaga. — *Progr. Theor. Phys.*, 1948, **3**, 1.
[17] S. Kanesawa et S. Tomonaga. — *Progr. Theor. Phys.*, 1948, **3**, 101.
[18] N. Kemmer. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1938, A **166**, 127.
[19] N. Kemmer. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1939, A **173**, 91.
[20] A. Klein. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 639.
[21] P. T. Matthews. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1254.
[22] M. Moshinski. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 514.
[23] W. Pauli et V. F. Weisskopf. — *Helv. Phys. Acta*, 1934, **7**, 709.
[24] R. J. N. Phillips. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1678.
[25] A. Proca. — *J. Phys. Rad.*, 1936, **7**, 347; *Ibid.*, 1937, **8**, 23.

[26] L. Rosenfeld. — *Acad. Roy. Belg.*, Classe Sci. Mém., 1940, n° 6.
[27] J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1439.
[28] S. Tomonaga. — *Progr. Theor. Phys.*, 1946, **1**, 27.
[29] S. Tomonaga. — *Progr. Theor. Phys.*, 1947, **2**, 101.
[30] Mme M. A. Tonnelat. — *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 158 ; *Ibid.*, 1944, **19**, 396.
[31] K. H. Tzou. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 559.
[32] G. Wentzel. — *Quantum Theory of Fields*, 1949, Interscience Publishers, New York.
[33] G. J. Yevick. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1450.

---

# THÉORIE DE LA DÉCHARGE HAUTE FRÉQUENCE DANS LES GAZ AUX FAIBLES PRESSIONS. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES SOURCES D'IONS DU TYPE HAUTE FRÉQUENCE

Par Jean SALMON

## SOMMAIRE



(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le mars 1955.

## AVANT-PROPOS

Les travaux effectués au Laboratoire par M. Magnan dans le domain de la microscopie corpusculaire ont mis en relief les qualités des sou ces d'ions du type haute fréquence et souligné l'intérêt que présente rait une étude approfondie de leur fonctionnement. Nous avons entre pris une telle étude ; il a fallu en premier lieu édifier une théori satisfaisante de la décharge haute fréquence dans les gaz aux faible pressions puisque c'est ce type de décharge qui est responsable de l formation, à l'intérieur des sources, du plasma d'où sont extraits le ions. Nous avons ensuite effectué des expériences permettant de mettr en évidence les principales propriétés de ces sources et d'en explique l'origine.

La présente thèse comprend donc deux parties. La première es consacrée à la théorie de la décharge haute fréquence dans les gaz au faibles pressions et comporte tout d'abord le calcul de la fonction d distribution des électrons présents au sein du gaz. Nous étudion ensuite l'évolution de la densité électronique à l'intérieur d'un tube décharge en attribuant, à l'émission secondaire des parois de ce der nier, le rôle essentiel dans la multiplication des électrons. Nous obte nons ainsi les conditions d'amorçage. Tout au long de cette étude, o doit distinguer soigneusement le cas où le libre parcours moyen de électrons dans le gaz est inférieur aux dimensions de l'enceinte et l cas où il leur est supérieur.

La deuxième partie comprend la description détaillée d'une sourc fonctionnant sur 96,5 Mc/s, l'exposé des mesures effectuées sur celle-

et la recherche d'une explication théorique de certaines de ses propriétés. Nous faisons ensuite une brève analyse des divers types de sources d'ions haute fréquence existant à l'heure actuelle et nous terminons en traitant de leur utilisation en microscopie corpusculaire et dans les accélérateurs de particules.

## CHAPITRE PREMIER

### Généralités sur la décharge haute fréquence.

**Introduction.** — Les théories proposées ces dernières années pour expliquer le phénomène de la décharge haute fréquence dans les gaz se sont révélées satisfaisantes dans le domaine des pressions pour lesquelles la probabilité d'ionisation des molécules par les électrons présents au sein du gaz est assez élevée pour expliquer l'accroissement de la densité électronique provoquant l'amorçage de la décharge. C'est ainsi que pour les ondes centimétriques Brown, Herlin et Mac Donald (1 à 5) ont édifié une théorie dans laquelle les conditions d'amorçage sont obtenues en cherchant les valeurs de l'amplitude du champ haute fréquence pour lesquelles le taux de production des électrons par ionisation compense les pertes par diffusion. Les vérifications expérimentales faites par ces auteurs ont porté sur l'hélium et sur l'air pour des pressions allant de 0,2 à 100 mm Hg et l'accord avec la théorie s'est révélé satisfaisant puisque les écarts ont été de l'ordre de 6 p. 100.

Kihara (6) procède de la même manière et de plus étend la théorie au domaine des fréquences radioélectriques. La comparaison avec l'expérience montre que ses résultats cessent d'être corrects lorsque la pression devient trop faible.

En effet, d'après les formules utilisées par ces auteurs l'amplitude du champ haute fréquence nécessaire à l'amorçage, doit varier avec la pression puisque toutes choses égales d'ailleurs le nombre d'électrons produits par ionisation, est proportionnel à celle-ci. Or, l'expérience montre que cette prévision n'est plus exacte (Chenot, 7) dès que l'on aborde le domaine des pressions inférieures à 50 μ Hg.

Sur la figure 1 on voit que la tension d'amorçage est indépendante de la pression de 8 à 50 μ Hg. Les théories basées sur la multiplication des électrons par ionisation tombent donc en défaut.

De plus, les expériences de Gill et Von Engel (8) ont montré qu'à la pression très basse de 1 μ Hg, la tension d'amorçage devenait indépendante de la nature du gaz, ce qui plaide évidemment en faveur de la recherche d'autres modes d'explication théorique que ceux basés sur l'ionisation des molécules.

Si l'on examine, maintenant, la variation de l'amplitude E du champ

à l'amorçage en fonction de la fréquence F pour une pression donnée, on constate que E croît linéairement avec F dès que la fréquence est assez élevée.

Pour expliquer ces faits, nous avons été amenés à émettre l'hypothèse selon laquelle l'émission secondaire des parois du tube à décharge serait responsable de la multiplication des électrons.

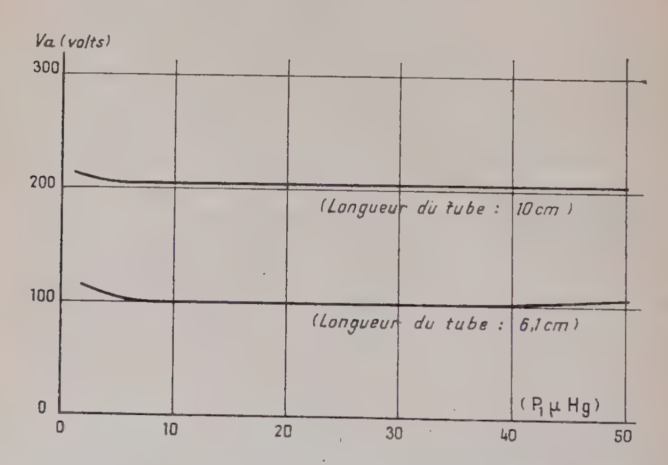



Fig. 1. — Variation de la tension d'amorçage en fonction de la pression dans l'hydrogène. Courbes $Va = f(P_1)$ à fréquence constante. Diamètre du tube : 3,3 cm.

Cette hypothèse est utilisée de la manière suivante : après avoir effectué le calcul de la fonction de distribution $f$ des électrons, nous déterminons le taux de production d'électrons secondaires par chocs d'électrons contre les parois, en tenant compte de la répartition des vitesses donnée par $f$ et nous en déduisons les conditions d'amorçage.

**Analyse du mouvement d'un électron.** — Avant d'entamer le calcul de la fonction de distribution $f$, au moyen des méthodes de la mécanique statistique, il nous semble nécessaire d'analyser le mouvement d'un électron de masse $m$ et de charge $e$, soumis à l'action d'un champ haute fréquence d'amplitude constante et de direction fixe $\vec{E}_i$ :

$$\vec{E}_i = \vec{E} \cos \omega t \qquad \omega = 2\pi F. \tag{I.1}$$

E : amplitude du champ en volts par centimètre.
F : fréquence en cycles par seconde.

Si l'électron était libre et possédait une vitesse initiale $v_0$ parallèle au champ, il effectuerait une oscillation d'amplitude $\Delta x$ :

$$\Delta x = 0{,}44 \ 10^{14} \frac{E}{F^2} \qquad 1.2$$

($\Delta x$ étant exprimé en centimètres) avec une vitesse variant selon la loi :

$$v = \Delta v \sin \omega t + v_0,$$

$\Delta v$ (exprimé en $\sqrt{V}$ volts) étant donné par la formule :

$$\Delta v = 0{,}47 \ 10^7 \frac{E}{F} \qquad 1.3$$

(Voir Marguenau (9)).

Mais le mouvement de l'électron a lieu au sein d'un gaz dans un tube de dimensions finies. Si la pression du gaz est assez élevée et les dimensions de l'enceinte assez grandes, des chocs élastiques très nombreux auront lieu entre les molécules du gaz et un électron quelconque avant que celui-ci n'atteigne la paroi. Supposons qu'une de ces collisions se produise à l'instant $t_1$, alors que l'électron possède la vitesse $v_1$. Si le choc est élastique, l'électron repart dans une direction différente en général de sa direction initiale, avec une vitesse à peine inférieure à $v_1$ puisque les molécules en jeu possèdent une masse beaucoup plus grande. Il est aisé de montrer que si l'électron effectue une nouvelle collision à l'instant $t_1 + \tau_1$, son énergie cinétique s'est en moyenne accrue dans l'intervalle de la quantité :

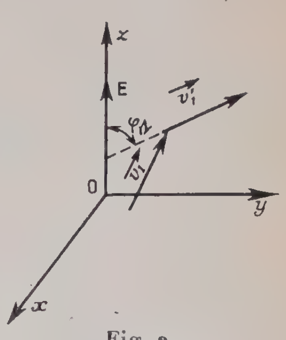



Fig. 2.
Choc électron-molécule

$$g_1 = \frac{m\Delta v^2}{2}(1 - \cos \omega\tau_1). \qquad 1.4$$

En effet, soit $\varphi_1$ l'angle que fait après le choc le vecteur vitesse $\vec{v'_1}$ avec la direction du champ $\vec{E}$ (fig. 2). A l'instant $t_1 + \tau_1$ l'énergie cinétique de l'électron est $e_1$ :

$$e_1 = m\frac{v_1^2}{2}\sin^2\varphi_1 + \frac{m}{2}[v_1 \cos\varphi_1 + \Delta v \sin \omega(t_1 + \tau_1) - \Delta v \sin \omega t_1]^2$$

si l'on fait :

$$|\vec{v'_1}| = v_1 = |\vec{v_1}|.$$

Le gain d'énergie cinétique est $g_1$ :

$$\left.\begin{aligned} g_1 &= e_1 - m\frac{v_1^2}{2} \\ &= m\frac{\Delta v^2}{2}\left[\sin\omega(t_1+\tau_1) - \sin\omega t_1\right]^2 \\ &\quad + mv_1\cos\varphi\Delta v\left[\sin\omega(t_1+\tau_1) - \sin\omega t_1\right] \end{aligned}\right\} \qquad 1.5$$

$t_1$ est un instant quelconque pris à l'intérieur d'une période du champ de haute fréquence, si bien que $g_1$ possède une valeur moyenne $\overline{g_1}$ donnée par :

$$\left.\begin{aligned} \overline{g_1} &= \frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} g_1 dt_1 \qquad T_0 = \frac{1}{F} \\ &= m\frac{\Delta v^2}{2}\left[1 - \cos\omega\tau_1\right] \end{aligned}\right\} \qquad 1.5$$

Sauf pour des intervalles de temps $\tau_1$ absolument fixes et tels que $\omega\tau_1$ soit un multiple de $2\pi$, la formule 1.4 correspond à une augmentation de l'énergie cinétique de l'électron entre deux chocs élastiques.

Comme ces derniers sont incessants, il semblerait que l'énergie cinétique des électrons dut croître indéfiniment. Il n'en est pas ainsi car au-delà d'une certaine vitesse la section efficace de collision élastique diminue fortement.

Le libre parcours moyen augmente alors avec la vitesse et l'on conçoit que si celui-ci devenait supérieur aux dimensions de l'enceinte la valeur moyenne de l'énergie cinétique des électrons dépendrait surtout de la nature des chocs contre les parois. Cette dernière éventualité ne se produit en fait qu'aux pressions extrêmement faibles. Hormis ce cas particulier, l'énergie cinétique moyenne des électrons se stabilise à une valeur d'équilibre car les gains d'énergie entre les chocs élastiques sont compensés par les pertes subies lors des chocs inélastiques (excitation et ionisation de la molécule).

La production de nouveaux électrons se fait soit par ionisation des molécules soit par émission secondaire des parois. Selon la valeur de la pression et les dimensions du tube utilisé c'est l'un ou l'autre de ces deux phénomènes qui crée un apport continuel d'électrons. Lorsque sous l'effet d'un champ haute fréquence suffisant, l'énergie cinétique moyenne des électrons atteint une valeur assez élevée pour que cet apport compense les pertes par diffusion et recombinaison, la densité électronique croît et la décharge s'amorce. Il se trouve, en effet, toujours au moment de l'application du champ quelques électrons au sein du gaz qui serviront de départ à une multiplication éventuelle.

Ces raisonnements servent de base à la théorie de la décharge haute fréquence. Il faut distinguer trois cas.

Premièrement la pression est assez forte pour que les électrons se

multiplient lors des chocs ionisants tandis que la distribution des vitesses est déterminée par l'ensemble des chocs élastiques et inélastiques effectués avec les molécules.

Deuxièmement la pression n'est plus assez forte pour que les électrons se multiplient de manière suffisante par collision provoquant l'ionisation mais le libre parcours moyen est plus petit que les dimensions du tube et la distribution des vitesses est encore déterminée par l'ensemble des collisions élastiques. L'émission secondaire des parois joue alors un rôle essentiel dans le mécanisme de l'amorçage. Par contre (troisième cas) lorsque la pression atteint des valeurs égales ou inférieures à 1 μ Hg les électrons ont une faible chance d'effectuer une collision avec une molécule avant de heurter les parois de l'enceinte. La distribution des vitesses et l'évolution de la densité électronique ne dépendent plus que des chocs contre les parois, la nature du gaz n'intervient plus et une théorie très particulière doit être édifiée.

On voit que le problème se présente sous des aspects très différents selon les valeurs respectives des dimensions de l'enceinte et du libre parcours moyen des électrons. Avant d'aborder l'étude détaillée du deuxième et du troisième cas, c'est-à-dire du domaine des pressions faibles et très faibles, nous ferons un bref rappel de quelques points fondamentaux de la mécanique statistique des gaz dont nous nous servirons sans cesse par la suite.

## CHAPITRE II

### La mécanique statistique des gaz. Notions générales. Equation de Boltzmann.

**Généralités.** — On sait qu'en mécanique statistique, on associe à chaque espèce de particules une fonction de distribution $f(t, x, y, z, u, v, w)$ que nous désignerons plus simplement par $f(t, \vec{r}, \vec{c})$, $t$ représente le temps. Dans un premier espace $Oxyz$, dit espace des positions $\vec{r}$ est un vecteur d'origine O et de composantes $x, y, z$ définissant la position de la particule. Dans un second espace $O_1u, v, w$ dit espace des vitesses, $\vec{c}$ est un vecteur d'origine $O_1$ et dont l'extrémité a pour coordonnées cartésiennes $u, v, w$ et pour coordonnées sphériques $c$, $\alpha$ et $\varphi$ (voir fig. 3). Les éléments de volume dans ces deux espaces sont respectivement $d\tau$ et $dC$ :

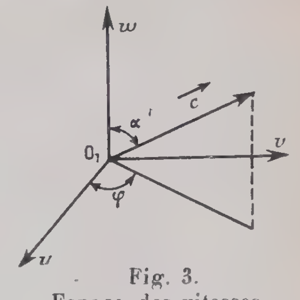


Fig. 3.
Espace des vitesses.

$$d\tau = dxdydz \qquad dC = dudvdw = c^2 \sin \alpha d\alpha d\varphi dc. \qquad 2.1$$

Le nombre de particules occupant les éléments de volume $d\tau$ et $dC$ est $dn$ :

$$dn = fd\tau dc \qquad 2.2$$

et la valeur moyenne d'une fonction $g(c)$ attachée aux particules de vitesse $c$ est :

$$\overline{G(c)} = \frac{\int\int\int\int\int\int fGd\tau dc}{\int\int\int\int\int\int fd\tau dc}. \qquad 2.3$$

Les intégrales étant étendues à la totalité des espaces.

**Équation de Boltzmann.** — Dans le cas où les particules ne sont soumises qu'à l'action d'une force extérieure $\vec{F}_e$, ne dépendant que de $t$ et de $\vec{r}$, $f$ est solution de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\delta f}{\delta t} + \vec{c} \cdot \frac{\overrightarrow{\delta f}}{\delta r} + \frac{\vec{F}_e}{m} \cdot \frac{\overrightarrow{\delta f}}{\delta c} = \frac{\delta ef}{\delta t} + \frac{\delta if}{\delta t} + q. \qquad 2.4$$

$\frac{\overrightarrow{\delta f}}{\delta r}$ gradient de $f$ dans l'espace des positions,

$\frac{\overrightarrow{\delta f}}{\delta c}$ gradient de $f$ dans l'espace des vitesses,

$\frac{\delta ef}{\delta t}$ contribution des chocs élastiques à la variation de $f$,

$\frac{\delta if}{\delta t}$ contribution des chocs inélastiques à la variation de $f$,

$q$ contribution des sources de nouvelles particules à la variation de $f$,

$m$ masse des particules en jeu.

Etant donné l'importance de cette formule, nous en donnons la démonstration suivante qui suit de près celle de Chapman et Cowling (10).

A l'instant $t$, le nombre de particules occupant la position définie par $\vec{r}$ et possédant la vitesse $\vec{c}$ est $f(t, \vec{r}, \vec{c})$. Il y a donc $f(t, \vec{r}, \vec{c})d\tau dC$ particules à l'intérieur des éléments de volume $d\tau$ et $dC$ entourant les extrémités des vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{c}$. Si ces particules ne subissaient aucune collision, elles occuperaient au temps $t + dt$ la position définie par le vecteur $\vec{r} + \vec{c}dt$ et posséderaient la vitesse $\vec{c} + \frac{\vec{F}_e}{m} dt$. On aurait par conséquent :

$$f\left(t + dt, \vec{r} + \vec{c}dt, \vec{c} + \frac{\vec{F}_e}{m} dt\right)d\tau dC - f(t, \vec{r}, \vec{c})d\tau dC = 0. \qquad 2.5$$

En fait, un certain nombre de particules ont subi, pendant l'intervalle de temps $t$, $t + dt$ des collisions contre d'autres particules et ces collisions ont modifié les trajectoires et les vitesses que leur imposait la force $\overrightarrow{F_e}$.

La différence entre les deux valeurs de $f$ exprimée par 2.5 n'est pas nulle. Elle est, d'une part proportionnelle à $dtd\tau dC$ et d'autre part à une somme de trois termes $\left[\frac{\delta fe}{\delta t} + \frac{\delta fi}{\delta t} + q\right]$ exprimant successivement la contribution des chocs élastiques, celle des chocs inélastiques et l'apport de nouvelles particules.

On écrira donc :

$$\left.\begin{aligned}\left[f\left(t+dt, \vec{r}+\vec{c}dt, \vec{c}+\frac{\vec{F_e}}{m}dt\right)-f(t, \vec{r}, \vec{c})\right]d\tau dC \\ =\left[\frac{\delta_e f}{\delta t}+\frac{\delta_i b}{\delta t}+q\right]d\tau dCdt\end{aligned}\right\} \quad 2.6$$

En divisant par $d\tau$, $dC$, $dt$ puis en faisant tendre $dt$ vers 0, on obtient à la limite l'équation 2.4.

Lorsque dans un milieu plusieurs espèces de particules se trouvent en présence, il faut écrire une équation du type 2.4 pour chaque espèce de particules.

D'autre part, le calcul des termes en $\frac{\delta_e f}{\delta t}$ et $\frac{\delta_i f}{\delta t}$ n'est possible que si l'on connaît les lois d'interaction relatives aux diverses espèces de particules. Quant au terme en $q$, il représente la contribution soit de particules créées au sein du gaz par ionisation, soit de particules provenant d'une source quelconque d'émission (par exemple pour des électrons, émission d'un filament ou émission secondaire des parois).

Il convient d'ajouter qu'après avoir explicité ces différents termes, on aboutit à une équation très compliquée, dont les solutions ne sont obtenues qu'au prix de nombreuses approximations.

# CHAPITRE III

## Calcul de la fonction de distribution des électrons.

**Position du problème.** — Dans ce chapitre, nous allons effectuer le calcul de la fonction de distribution des électrons présents au sein du gaz et soumis à l'action d'un champ haute fréquence. Avant l'applica-

tion de celui-ci, les molécules du gaz contenu dans le tube à décharge possèdent une fonction de distribution maxwellienne $f_1$ :

$$f_1 = N_1 \left(\frac{m_1}{2\pi K T_1}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 c_1^2}{2KT_1}}. \qquad 3.1$$

$N_1$, nombre de molécules par centimètre cube,
$T_1$, température du gaz,
K, constante de Boltzmann,
$m_1$, masse des molécules.

On démontre, en effet, que pour un gaz dont la température est uniforme et dont les molécules ne sont soumises à aucune force extérieure, la solution de l'équation de Boltzmann est donnée par l'expression 3.1. On déduit de celle-ci la valeur moyenne de l'énergie cinétique des molécules, soit :

$$\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{3}{2} K T_1 \qquad 3.2$$

(Rappelons qu'on introduit la notion de température électronique à l'aide d'une expression analogue à 3.2).

En dehors des molécules, il y a certes toujours quelques électrons au sein du gaz à cause de l'ionisation résiduelle extrêmement faible, due par exemple au rayonnement cosmique. L'application du champ haute fréquence accroît l'énergie cinétique de ces électrons, ce qui provoque l'apparition des phénomènes de multiplication. Les particules alors présentes au sein du gaz sont les molécules de masse $m_1$, les électrons de masse $m$ et de charge $e$, ainsi que différentes espèces d'ions. Nous admettons que la densité $N_1$ des molécules est toujours beaucoup plus forte que les densités $n$ et $n'$ des électrons et des ions. Dans ces conditions, l'influence des chocs molécules-électrons et des chocs molécules-ions, est négligeable devant l'influence des chocs molécules-molécules.

Comme, d'autre part, le champ électrique est sans action sur les molécules, la fonction de distribution de celles-ci est maxwellienne et conserve l'expression 3.1.

La fonction de distribution $f$ des électrons est solution de l'équation de Boltzmann, dans laquelle la force extérieure $\overrightarrow{F_e}$, agissant sur les électrons, prend la forme :

$$\overrightarrow{F_e} = e\overrightarrow{E} \cos \omega t \qquad \omega = 2\pi F. \qquad 3.3$$

$\overrightarrow{E} \cos \omega t$ désignant le champ haute fréquence, dont l'amplitude E est supposée uniforme et la direction en tous points parallèle à $Oz$ et à $O_1w$ [1].

[1] Il est loisible de choisir les axes $Oz$ et $O_1w$ de telle manière qu'ils soient parallèles.

L'équation de Boltzmann s'écrit donc :

$$\frac{\delta f}{\delta t} + \vec{c} \cdot \frac{\vec{\delta f}}{\delta r} + \vec{\Gamma} \cdot \frac{\vec{\delta f}}{\delta c} \cos \omega t = \frac{\delta_e f}{\delta t} + \frac{\delta_i f}{\delta t} + q \qquad 3.4$$

avec :

$$\vec{\Gamma} = \frac{e}{m} \vec{E}. \qquad 3.5$$

D'après l'hypothèse faite plus haut sur les concentrations, les chocs électrons-molécules sont beaucoup plus nombreux que les chocs électrons-électrons et les chocs électrons-ions. Aussi jouent-ils un rôle prépondérant de telle sorte que le calcul de $\frac{\delta_e f}{\delta t}$ et $\frac{\delta_i f}{\delta t}$ s'effectue en ne tenant compte que de cette seule espèce de collision.

**Choix d'une solution.** — Nous choisirons une solution de la forme :

$$f = f_0(t, \vec{r}, \vec{c}) + [\vec{\Gamma} \cdot \vec{c}][a(c) \cos \omega t + b(c) \sin \omega t + p(\vec{r})] \qquad 3.6$$

avec :

$$\vec{\Gamma} \cdot \vec{c} = \Gamma c \cos \alpha. \qquad 3.7$$

Le terme essentiel est $f_0$. Il possède la symétrie sphérique dans l'espace des vitesses, puisqu'il ne dépend que du module de $\vec{c}$ soit $c$. Dans le second terme, le produit scalaire $\vec{\Gamma} \cdot \vec{c}$ traduit l'influence de la direction du champ sur la distribution des vitesses. Par contre, $a$ et $b$ ne dépendent que de $c$ ; $p$ dépend de la position de l'électron et de sa vitesse mais nous négligerons systématiquement, dans la suite du calcul, les dérivées de $p$ par rapport à la vitesse. Par hypothèse, $p$ ne doit jouer de rôle que comme facteur de position.

Cette méthode, dite méthode d'approximations successives de Picard-Enskog (11) consiste pour les vitesses $c$ à développer $f$ selon ses harmoniques sphériques, en se limitant à la première approximation. Physiquement, elle signifie que les chocs faits par les électrons ont tendance à rétablir, pour $f$, une symétrie sphérique que le champ électrique dirigé selon une direction privilégiée $Oz$ semblerait devoir détruire. En conséquence, l'influence de celui-ci n'intervient qu'au moyen d'un terme complémentaire.

En tenant compte des égalités :

$$\overrightarrow{\text{gradient } a} = \frac{\vec{da}}{ac} = \frac{\vec{c}}{c} \frac{da}{dc} \qquad \frac{\vec{db}}{dc} = \frac{\vec{c}}{c} \frac{db}{dc} \quad \frac{\vec{df_0}}{dc} = \frac{\vec{c}}{c} \frac{df_0}{dc}$$

et en portant dans 3.4, il vient :

$$\left.\begin{aligned}&\Gamma^2 \cos \omega t\left[a \cos \omega t + b \sin \omega t + p + c \cos^2 \alpha\left(\frac{da}{dc} \cos \omega t + \frac{db}{dc} \sin \omega t\right)\right]\\ &\quad + [\vec{\Gamma}.\vec{c}][-a\omega \sin \omega t + b\omega \cos \omega t + \frac{1}{c}\frac{df_0}{dc} \cos \omega t] + \vec{c}.\frac{\overrightarrow{\delta f_0}}{\delta r}\\ &\quad + [\vec{\Gamma}.\vec{c}]\left[\vec{c}.\frac{\overrightarrow{\delta p}}{\delta r}\right] + \frac{\delta f_0}{\delta t} = \frac{\delta_e f}{\delta t} + \frac{\delta_i f}{\delta t} + q.\end{aligned}\right\} \quad 3.8$$

Il faut maintenant calculer les termes de droite et tout d'abord le terme $\frac{\delta_e f}{\delta t}$ relatif aux collisions élastiques que font les électrons avec les molécules du gaz.

**Collisions élastiques. Calcul de $\frac{\delta_e f}{\delta t}$.** — ***Analyse des collisions.*** — Dans l'analyse de ces collisions, nous désignerons par $\vec{c}$ et $\vec{c'}$ les vitesses initiale et finale de l'électron, et par $\vec{c_1}$ et $\vec{c_1'}$ les vitesses initiale et finale de la molécule (fig. 4). Nous introduirons également les vecteurs vitesse relative $\vec{g}$ et $\vec{g'}$ ainsi définis :

$$\vec{g} = \vec{c} - \vec{c_1} \quad \vec{g'} = \vec{c'} - \vec{c'}_1 \, |\vec{g}| = g \quad |\vec{g'}| = g' \qquad 3.9$$

et désignerons par θ l'angle de ces deux vecteurs. Les lois de conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement permettent d'établir les relations suivantes (voir Chapman et Cowling) :



Fig. 4.
Choc électron-molécule.

$$g = g' \qquad 3.10$$

$$c'^2 = c^2 + 2g^2\left[\frac{m_1}{m + m_1}\right]^2 [1 - \cos \theta] + \frac{2m_1}{m + m_1}\vec{c}.(\vec{g'} - \vec{g}) \qquad 3.11$$

formule que nous pouvons simplifier en tenant compte des faits suivants. D'une part, le rapport des masses de l'électron et de la molécule est très petit devant l'unité, ce qui permet d'écrire :

$$\eta = \frac{m}{m_1} \ll 1 \quad \frac{m_1}{m + m_1} = \frac{1}{1 + \eta} \sim 1 - \eta. \qquad 3.12$$

D'autre part, les vitesses $c_1$ et $c_1'$ de la molécule sont en moyenne très faibles devant les vitesses $c$ et $c'$ des électrons, pour les valeurs du

champ haute fréquence provoquant la décharge. C'est un fait bien connu que lors de celle ci, les températures et partant, les vitesses quadratiques moyennes, sont beaucoup plus élevées pour les électrons que pour les ions. On peut donc presque confondre $\vec{g}$ et $\vec{c}$, $\vec{g}'$ et $\vec{c}'$ et faire les approximations suivantes :

$$g^2 = |\vec{c} - \vec{c}_1|^2 \sim c^2 \qquad \vec{c}.\vec{g} \sim c^2 \qquad \vec{c}.\vec{g}' \sim c^2 \cos\theta. \qquad 3.13$$

3.11 devient, en tenant compte de 3.12 et 3.13 :

$$c'^2 = c^2[1 - 2\eta(1-\eta)(1-\cos\theta)]$$

d'où l'on tire, en se limitant au premier ordre :

$$c' = c\left[1 - \frac{m}{m_1}(1-\cos\theta)\right]. \qquad 3.14$$

Cette relation montre que la variation de vitesse d'un électron, lors d'un choc élastique avec une molécule, est faible ; ce qui permet d'introduire d'importantes simplifications dans le calcul de $\frac{\delta_e f}{\delta t}$.

***Section efficace de choc élastique.*** — Le calcul de $\frac{\delta_e f}{\delta t}$ ne peut être entrepris que si l'on connaît l'expression de la section efficace différentielle de choc élastique $I(g,\theta)$ qui est fonction de l'angle des vecteurs vitesse relative $\theta$ et de leur module commun $g$. A propos de $g$, il convient de préciser que pour des champs haute fréquence, de l'ordre de grandeur de ceux nécessaires à l'amorçage de la décharge, les températures électroniques correspondantes sont suffisamment élevées pour que la proportion d'électrons, dont l'énergie cinétique est supérieure à 1 eV, soit très grande. Or, les expériences de Ramsauer (12), Towsend (13) et Brode (14) montrent qu'au-dessus de 1 eV, la section efficace différentielle est inversement proportionnelle à la vitesse (voir fig. 5).

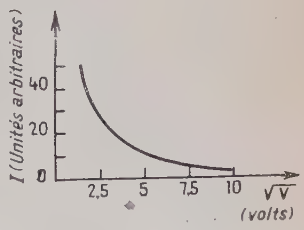



Fig. 5. — Courbes $I = f(\sqrt{V})$.

On peut donc écrire :

$$gI(g,\theta) = \psi(\theta) \qquad 3.15$$

la fonction $\psi$ ne dépendant plus de $g$.

Si l'on se place du point de vue de la mécanique classique, on constate qu'une répulsion électron-molécule, inversement proportionnelle à la cinquième puissance de leur distance, conduit également à une loi du

type 3.15. C'est d'ailleurs ce genre d'interaction qu'a envisagé Maxwell.

L'équation 3.15 conduit à d'importants résultats.

En effet, la section efficace totale de choc élastique $Q_0$ d'un électron de vitesse $c$ est donnée par l'intégrale, $g$ et $c$ étant confondus :

$$Q_0 = \int_0^\pi 2\pi I \sin\theta d\theta.$$

Il lui correspond le libre parcours moyen d'après 3.15 :

$$l_0 = \frac{1}{N_1 Q_0} = \frac{c}{N_1 \int_0^\pi 2\pi\psi_1\theta) \sin\theta a\theta} \qquad 3.16$$

proportionnel à la vitesse des électrons ($g \sim c$).

D'autre part l'intégrale $Qd$ :

$$Qd = \int_0^\pi 2\pi I(1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta$$

prend le nom de section efficace totale de diffusion (ou de perte de quantité de mouvement, car celle-ci lors d'un choc est proportionnelle à $[1 - \cos\theta]$). Il lui correspond le libre parcours moyen :

$$l = \frac{1}{N_1 Qd} = \frac{c}{N_1 \int_0^\pi 2\pi\psi(1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta} = \frac{c}{N_1\lambda}. \qquad 3.17$$

La quantité $\lambda$ donnée par l'intégrale :

$$\lambda = \int_0^\pi 2\pi\psi(\theta)[1 - \cos\theta] \sin\theta d\theta \qquad 3.18$$

ne dépend plus que de la nature du gaz puisqu'en dehors de celle-ci $\psi$ n'est fonction que de $\theta$. $\lambda$ est une constante moléculaire qui joue un rôle très important par la suite et qui pour l'hydrogène vaut $7{,}7\ 10^{-8}$ cm³/sec. Kihara a montré que la mobilité $\mu$ des électrons était liée à $\lambda$ par la relation :

$$\mu = \frac{e}{m_1 N_1 \lambda}$$

quand on adoptait les hypothèses qui conduisent à l'équation 3.15. La mesure de $\mu$ pour une pression $P_1$ et une température $T_1$ du gaz connues fournit donc la valeur de $\lambda$ (1).

(1) Rappelons en effet que :

$$N_1 = 3{,}55\ 10^{13} P_1 \frac{273{,}15}{T_1}$$

$P_1$ en $\mu$ Hg ; $T_1$ température absolue.

En fait, la mobilité $\mu$ des électrons n'est pas indépendante de la valeur E du champ continu utilisé pour la mesure comme le laisserait supposer l'équation ci-dessus. Kihara prend pour la détermination de $\lambda$ la valeur de $\mu$ correspondant à des valeurs assez fortes du rapport $\frac{E}{P_1}$ car $\mu$ devient alors indépendant de $E_c$ et, dans ces conditions, on peut affirmer que l'expression de $I(g, \theta)$ donnée par l'équation 3.15 est alors valable (Kihara (6), Loeb (15)).

***Calcul de*** $\frac{\delta_e f}{\delta t}$. — Nous avons défini cette quantité comme la contribution des chocs élastiques à la variation de $f$. Il revient au même de dire que la quantité $4\pi c^2 \frac{\delta_e f}{\delta t} dc d\tau dt$ représente la variation du nombre d'électrons dont la vitesse est comprise entre $c$ et $c + dc$ et cela pendant le temps $dt$ et à l'intérieur du volume $d\tau$. Cette variation est la différence $Ne - Ns$ entre ceux qui entrent dans l'intervalle $c, c + dc$ et ceux qui en sortent sous l'influence de chocs élastiques. Désignons par P le plan perpendiculaire à $\vec{g}$ et par $\varphi^1$ l'angle que fait la projection de $\vec{g'}$ sur P avec une direction arbitraire de P. Le nombre de collisions que font les électrons de l'intervalle $c_1 c + dc$ avec les molécules de l'intervalle $c_1, c_1 + dc_1$, les changements d'orientation du vecteur vitesse relative étant compris entre $\theta$ et $\theta + d\theta$, $\varphi^1$ et $\varphi^1 + d\varphi^1$, est :

$$(4\pi f(c)c^2 dc)(4\pi f_1(c_1)c_1^2 dc_1)(gI \sin\theta d\theta)d\varphi^1 d\tau dt.$$

Nous en déduisons $Ns$ en intégrant sur toutes les valeurs possibles de $\theta, \varphi^1$ et $c_1$ :

$$Ns = 4\pi c^2 dc d\tau dt \left[\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(c) 4\pi f_1(c_1) c_1^2 gI \sin\theta dc_1 d\varphi^1 d\theta\right] \qquad 3.19$$

(Il n'est pas nécessaire de mettre $f$ sous le signe somme, mais la présence de ce terme donne plus de symétrie aux formules utilisées plus loin). Le calcul de $Ne$ est plus complexe. Il s'agit de trouver le nombre total d'électrons qui, après collision, ont une vitesse comprise dans l'intervalle $c$, $c + dc$. Leur vitesse initiale avait pour valeur $c''$ qui vaut d'après 3.14 :

$$c'' = \frac{c}{1 - \frac{m}{m_1}(1 - \cos\theta)}. \qquad 3.20$$

Posons :

$$\varepsilon = \frac{m}{m_1}(1 - \cos\theta). \qquad 3.21$$

$\frac{m}{m_1}$ étant beaucoup plus petit que l'unité il en va de même de $\varepsilon$.

Les électrons qui entrent dans l'intervalle $c, c + dc$ étaient avant collision dans l'intervalle $c''$, $c'' + dc''$ avec :

$$c'' = c(1 + \varepsilon) \qquad 3.22$$

$$dc'' = dc(1 + \varepsilon). \qquad 3.23$$

Le nombre de collisions que font les électrons de l'intervalle $c''$, $c'' + dc''$ avec les molécules de l'intervalle $c_1''$, $c_1'' + dc_1''$ pendant le temps $dt$ et à l'intérieur du volume $d\tau$, les changements d'orientation du vecteur vitesse relative étant compris entre $\theta$ et $\theta + d\theta$, $\varphi^1$ et $\varphi^1 + d\varphi^1$, est :

$$(4\pi c''^2 f(c'')dc'')(4\pi f(c_1'')c_1''^2 dc_1'')g''\mathrm{I}(g'', \theta) \sin \theta d\theta d\varphi^1 d\tau dt.$$

$f(c'')$ et $f_1(c_1'')$ sont les valeurs des fonctions pour les vitesses initiales $c''$ et $c_1''$, $g''$ est la vitesse relative correspondante. Dans ces conditions on obtient pour Ne :

$$\mathrm{Ne} = d\tau dt \int_0^\infty \int^{2\pi} \int_0^\pi 4\pi f(c'')c''^2 4\pi f_1(c_1'')c_1''^2 g''\mathrm{I}(g_1'', \theta) \sin \theta dc_1'' d\varphi^1 d\theta \qquad 3.24$$

Cette fois $c''$, $f(c'')$ et $dc''$ doivent figurer sous le signe somme puisque ces trois quantités sont fonction de $\theta$ d'après 3.22 et 3.23.

On en déduit :

$$\mathrm{Ne} - \mathrm{Ns} = d\tau dt \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi 4\pi f(c'')c''^2 4\pi f_1(c_1'')c_1''^2 g''\mathrm{I}(g''.\theta) \sin \theta dc_1''$$

$$d\varphi^1 d\theta dc'' - d\tau dt \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi 4\pi f(c)c^2 4\pi f_1(c_1)c_1^2 g\mathrm{I} \sin \theta \, dc_1 d\varphi^1 d\theta dc.$$

Remplaçant $c''$ par $c(1 + \varepsilon)$ et $dc''$ par $dc(1 + \varepsilon)$,

$$g\mathrm{I}(g, \theta) \qquad \text{et} \qquad g''\mathrm{I}(g'', \theta)$$

par $\psi(\theta)$ d'après 3.22, 3.23, 3.15 il vient :

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{Ne} - \mathrm{Ns} &= 4\pi c^2 dc d\tau dt \\ &\Big[\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi 4\pi f(c_1'')f(c'')(1 + \varepsilon)^3 \psi(\theta) \sin \theta c_1''^2 dc_1'' d\varphi^1 d\theta \\ &- \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int^\pi 4\pi f(c) f_1(c_1)c_1^2 \psi(\theta) \sin \theta dc_1 d\varphi^1 d\theta \Big] \end{aligned}\right\} \qquad 3.25$$

Nous savons que la fonction de distribution des molécules initialement maxwelliennes est à peine modifiée par l'application du champ de haute fréquence puisque les chocs électrons-molécules jouent un rôle négligeable.

On peut donc écrire :

$$\int^\infty 4\pi f(c_1'')c_1''^2 dc_1'' = \int_0^\infty 4\pi f(c_1)c_1^2 dc_1 = \mathrm{N}_1.$$

3.25 s'écrit alors :

$$\frac{\delta_e f}{\delta t} = N_1 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [(f(c''))(1+\varepsilon)^3 - f] \psi(\theta) \sin \theta d\varphi^1 d\theta \qquad 3.26$$

avec :

$$f(c'') = f_0(c'') + [\vec{\Gamma}.\vec{c}''][a(c'') \cos \omega t + b(c'') \sin \omega t + p]$$

$$f(c) = f_0(c) + [\vec{\Gamma}.\vec{c}][a(c) \cos \omega t + b(c) \sin \omega t + p].$$

Nous avons montré que lors d'un choc élastique la variation de vitesse d'un électron était faible ce qui nous conduit à remplacer $f_0(c'')$, $a(c'')$ et $b(c'')$ par leur développement taylorien autour de $c$ et à nous limiter au premier ordre dans les calculs :

$$f_0(c'') = f_0(c) + (c'' - c) \frac{df_0}{dc} = f_0 + \varepsilon c \frac{df_0}{dc}$$

$$a(c'') = a(c) + \varepsilon c \frac{da}{dc} \qquad b(c'') = b(c) + \varepsilon c \frac{db}{dc}$$

d'où l'on tire :

$$f(c'')(1+\varepsilon)^3 - f(c) \sim \left(f_0 + \varepsilon c \frac{db_0}{dc}\right)(1 + 3\varepsilon) - f_0$$

$$+ [\vec{\Gamma}.\vec{c}''](1 + 3\varepsilon)\left[\left(a + \varepsilon c \frac{da}{dc}\right) \cos \omega t + \left(b + \varepsilon c \frac{db}{dc}\right) \sin \omega t + p\right]$$

$$- \vec{\Gamma}.\vec{c}][a \cos \omega t + b \sin \omega t + p]$$

et puisque $(c'' - c)$ qui vaut $\varepsilon c$ est un terme du premier ordre on peut écrire :

$$\left.\begin{aligned} [f(c'')][(1+\varepsilon)^3] - f(c) \sim \varepsilon\left[3f_0 + c \frac{df_0}{dc}\right] \\ + \vec{\Gamma}.(\vec{c}'' - \vec{c})(a \cos \omega t + b \sin \omega t + p) \end{aligned}\right\} \qquad 3.27$$

Pour calculer le produit scalaire $\vec{\Gamma}(\vec{c}'' - \vec{c})$ et obtenir une forme simple nous allons encore confondre les vecteurs $\vec{c}''$ et $\vec{c}$ avec les vecteurs $\vec{g}''$ et $\vec{g}$ (fig. 6).

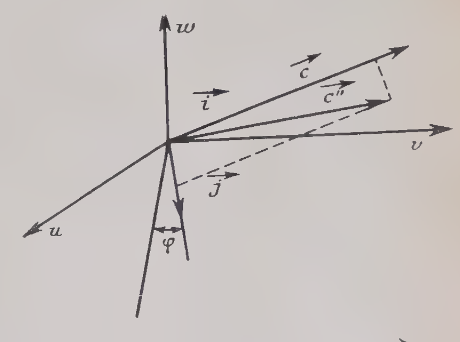


Fig. 6. — Décomposition de $\vec{C''}$.

Désignant alors par $\vec{i}$ et $\vec{j}$ les vecteurs unitaires portés par $\vec{c}$ et la perpendiculaire à $\vec{c}$ du plan de $\vec{c}$ et de $\vec{c}''$ et remarquant que $\theta$ est l'angle de $\vec{c}''$

et de $\vec{c}$ d'après l'hypothèse faite sur $\vec{g}''$ et $\vec{g}$ on peut écrire :

$$\vec{c}'' \sim c \cos\theta(1+\varepsilon)\vec{i} + c \sin\theta(1+\varepsilon)\vec{j}$$

$$\vec{\Gamma}.(\vec{c}''-\vec{c}) = \vec{\Gamma}\,\vec{i}[c\cos\theta(1+\varepsilon)-c] + \vec{\Gamma}.\vec{j}c\sin\theta(1+\varepsilon)$$

$$\sim \vec{\Gamma}.\vec{c}[\cos\theta - 1] + c\sin\theta\vec{\Gamma}.\vec{j}.$$

La formule 3.26 devient dans ces conditions :

$$\frac{\delta_i f}{\delta t} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left[\varepsilon\left(3f_0 + c\frac{df_0}{dc}\right) + c\sin\theta\vec{\Gamma}.\vec{j} - (1-\cos\theta)\vec{\Gamma}.\vec{c}\right]$$

$$\psi(\theta)\sin\theta\, d\varphi^1 d\theta.$$

Observant que l'intégration sur $\varphi^1$ du terme en $\vec{j}$ donne un résultat nul, il vient en explicitant $\left[\varepsilon = \frac{m}{m_1}(1-\cos\theta)\right]$ et en introduisant $\lambda$ :

$$\frac{\delta_e f}{\delta t} = N_1\lambda\frac{m}{m_1}\left[3f_0 + c\frac{df_0}{dc}\right] - N_1\lambda[\vec{\Gamma}.\vec{c}][a\cos\omega t + b\sin\omega t + p]. \quad 3.28$$

C'est cette expression que nous introduirons dans le membre de droite de l'équation de Boltzmann.

**Collisions inélastiques. Calculs de $\frac{\delta_i f}{\delta t}$.** — ***Généralités.*** — Nous abordons maintenant le calcul du terme relatif aux collisions inélastiques. Celles-ci sont de trois espèces : choc d'un électron contre une molécule provoquant l'excitation de celle-ci ; choc d'un électron avec une molécule provoquant l'ionisation de celle-ci et, par conséquent, l'émission d'un nouvel électron ; choc contre les parois du tube à décharge avec absorption de l'électron incident ou émission d'un électron secondaire. Dans ce paragraphe nous négligerons l'influence des chocs de cette dernière espèce, ce qui revient à supposer que le libre parcours moyen des électrons dans le gaz est inférieur aux dimensions du tube. L'étude du cas contraire fera l'objet d'un chapitre spécial.

Il ne reste donc plus à considérer que les chocs amenant l'excitation ou l'ionisation de la molécule, chocs au cours desquels l'électron perd une partie importante de son énergie tandis que dans le cas de l'ionisation un nouvel électron est émis.

Nous négligerons également l'influence qu'ont ces nouveaux électrons sur la distribution des vitesses puisque l'ionisation n'est au fond qu'un processus de collision inélastique parmi tous ceux qui entrent en ligne de compte.

Il est cependant nécessaire de faire remarquer dès maintenant que ces nouveaux électrons provenant soit de l'ionisation d'une molécule,

soit de l'émission secondaire des parois jouent un rôle essentiel dans l'évolution de la densité électronique puisqu'ils représentent la seule cause possible d'accroissement de celle-ci.

Mais il n'est pas paradoxal de supposer qu'ils jouent un rôle secondaire dans la détermination de la distribution des vitesses si la contribution des chocs provoquant l'excitation est plus importante que celle des autres espèces de chocs inélastiques.

Somme toute, le calcul de la fonction de distribution des électrons, c'est-à-dire de la probabilité pour un électron d'occuper à un instant donné la position définie par $\vec{r}$ avec la vitesse $\vec{c}$, est effectué en supposant que les nouveaux électrons interviennent de manière essentielle pour la distribution en position et de manière négligeable pour la distribution des vitesses.

En toute rigueur il faudrait pour un gaz donné contenu dans un tube de dimensions connues comparer quantitativement les différentes probabilités de choc (excitation, ionisation, parois).

C'est pourquoi nous avons dissocié le cas où le libre parcours moyen des électrons est plus faible que les dimensions du tube utilisé du cas contraire où les chocs contre les parois prendront une place prépondérante (voir chap. V). Enfin il est raisonnable d'admettre que l'influence des électrons nouveaux émis lors de l'ionisation des molécules est, pour la distribution des vitesses, peu importante à côté de l'influence des variations de vitesse des électrons responsables de l'ionisation et des différents processus d'excitation possibles.

Ajoutons que le calcul de la contribution de chacun de ces processus pris séparément mènerait à une expression extrêmement compliquée de $\frac{\delta_i f}{\delta t}$.

Ces processus peuvent, en effet, prendre des formes très variées surtout pour les gaz polyatomiques pour lesquels il faut tenir compte des phénomènes de dissociation de la molécule.

En conséquence nous aurons recours à un modèle de collision simplifié nous permettant d'avoir une expression globale.

Précisément le calcul de $\frac{\delta_i f}{\delta t}$ est possible si l'on connaît la fonction $S(c)$ représentant le nombre d'électrons dont la vitesse par unité de temps et de volume décroît d'une valeur supérieure à $c$ à une valeur inférieure à $c$ sous l'influence d'une collision inélastique.

Ecrivons, en effet, de deux manières différentes la variation du nombre d'électrons dont la vitesse est comprise entre $c$ et $c + dc$ :

$$4\pi c^2 dc \frac{\delta_i f}{\delta t} = S(c + dc) - S(c). \qquad 3.29$$

$S(c + dc)$ représente le nombre d'électrons dont la vitesse devient inférieure à $c + dc$ et $S(c)$ le nombre d'électrons dont la vitesse devient

inférieure à $c$. La différence représente donc ceux dont la vitesse vie
se placer dans l'intervalle $c, c + dc$ et cette différence est d'autre pa
égale au produit de $\frac{\partial_i f}{\partial i}$ par le volume de l'espace des vitesses limité pa
les sphères de rayon $c$ et $c + dc$.

En passant à la limite, 3.29 devient :

$$\frac{\partial_i f}{\delta t} = \frac{1}{4\pi c^2}\frac{dS}{dc}. \qquad 3.$$

Désignons maintenant par $Q(c_0, c)$ la section efficace relative à u
choc inélastique au cours duquel l'électron passe de la vitesse initiale
à une vitesse finale inférieure à $c$.

$S(c)$ est alors donné par l'intégrale :

$$S(c) = \int_c^\infty N_1 Q(c_0, c) c_0 4\pi c_0^2 f) c_0) dc_0 \qquad 3.$$

qui ne peut porter que sur les valeurs de $c_0$ supérieures à $c$ car po
$c_0 < c$, Q est évidemment nul.

***Choix de la fonction*** $Q(c_0, c)$. — La question est délicate à cause de
complexité des phénomènes en jeu et de la nécessité d'avoir cependa
un résultat utilisable dans la suite des calculs.

Kihara (6) propose l'expression :

$$Q(c_0, c) = \rho \frac{c^3}{c_0^2} \qquad 3.$$

($\rho$ constante dépendant de la nature du gaz) et justifie ainsi son choi

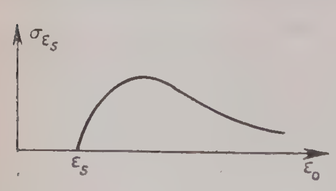


Fig. 7. — Variation de la section efficace d'excitation.

Les courbes donnant la variati
de la section efficace d'excitati
de la molécule $\sigma_{\varepsilon_s}$ au niveau d'éne
gie $\varepsilon_s$ en fonction de l'énergie $\varepsilon_0$
l'électron ont la forme indiquée p
la figure 7 et sont bien représe
tées par l'expression :

$$\sigma_{\varepsilon_s} = a_s \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_s)^{1/2}}{\varepsilon_0} \text{ (voir fig. 7).} \qquad 3.$$

On peut alors considérer que la section efficace pour un choc
cours duquel un électron passe de l'énergie $\varepsilon_s$ à une énergie inférieu
à $\varepsilon$ est donnée par la somme $\sum_{\varepsilon_0 - \varepsilon}^{\varepsilon_0} \sigma_{\varepsilon_s}\Delta_{\varepsilon_s}$, $\Delta_{\varepsilon_s}$ étant l'intervalle ent
deux niveaux consécutifs.

En effet un tel processus n'est possible que si l'énergie perdue p
l'électron est comprise entre $\varepsilon_0$ et $\varepsilon_0 - \varepsilon$.

Si les niveaux sont assez proches, l'expression ci-dessus peut être remplacée par l'intégrale :

$$Q(c_0, c) = \int_{\varepsilon_0 - \varepsilon}^{\varepsilon_0} \sigma_{\varepsilon_s} d\varepsilon_s.$$

Supposant que le coefficient $a_s$ est le même pour tous les niveaux, il vient :

$$Q(c_0, c) = \frac{2a_s}{3} \frac{\varepsilon^{3/2}}{\varepsilon_0}.$$

D'où en fonction des vitesses puisque $\varepsilon = \frac{1}{2} mc^2$,

$$Q(c_0, c) = \rho \frac{c^3}{c_0^2}, \qquad 3.36$$

$\rho$ étant une constante liée à la nature du gaz et qui pour l'hydrogène vaut 0,81 $10^{-24}$ cm/sec.

3.31 s'écrit dans ces conditions :

$$S(c) = 4\pi N_1 \rho c^3 \int_c^{\infty} c_0 f(c_0) dc_0 \qquad 3.37$$

et $\frac{\delta_i f}{\delta t}$ d'après 3.30 :

$$\frac{\delta_i f}{\delta t} = \frac{N_1 \rho}{c^2} \frac{d}{dc} c^3 \int_c^{\infty} c_0 f(c_0) dc_0. \qquad 3.38$$

On voit que pour obtenir cette expression, il a fallu recourir à un modèle de collision très simple mais le succès remporté par ces hypothèses dans la théorie de la décharge en ondes centimétriques, justifie leur choix. Les valeurs de $\rho$ sont déterminées à partir de la connaissance de l'amplitude E du champ nécessaire à l'amorçage dans ce domaine de fréquences les pressions étant supérieures à 100 $\mu$ Hg.

En effet, puisque l'expression 3.36 conduisait à une variation de E en fonction de la fréquence et de la pression conforme à l'expérience, il devenait logique de donner à $\rho$ la valeur numérique qui permettait de superposer les courbes obtenues expérimentalement et les courbes déduites de la théorie.

**Apport de nouveaux électrons.** — Le terme $q$ de l'équation 3.4 est relatif à l'apport de nouveaux électrons.

Nous ne chercherons pas à l'expliciter de suite et, comme il n'influe pas sur la distribution des vitesses, nous pourrons cependant avancer beaucoup dans la connaissance des solutions de l'équation de Boltzmann puisque nous avons pu calculer tous les autres termes.

**Résolution de l'équation de Boltzmann.** — L'équation fondamen tale 3.4 s'écrit en tenant compte de 3.28 et de 3.38.

$$\begin{aligned}
&\Gamma^2 \cos\omega t[a\cos\omega t + b\sin\omega t + p] + \left[c\cos^2\alpha\left(\frac{da}{dc}\cos\omega t + \frac{db}{dc}\sin\omega t\right)\right] \\
&+[\vec{\Gamma}.\vec{c}][-a\omega\sin\omega t + b\omega\cos\omega t] + \vec{c}.\frac{\delta \vec{f_0}}{\delta r} + [\vec{\Gamma}.\vec{c}]\left[\vec{c}.\frac{\delta\vec{p}}{\delta r}\right] + \frac{\delta f_0}{\delta t} \\
&= N_1\lambda\frac{m}{m_1}\left[3f_0 + c\frac{df_0}{dc}\right] + \frac{N_1\rho}{c^2}\frac{d}{dc}c^3\int_c^\infty c_0 f(c_0)dc_0 \\
&- N_1\lambda[\vec{\Gamma}.\vec{c}][a\cos\omega t + b\sin\omega t + p] + q
\end{aligned} \qquad 3.3$$

Avec :

$$f = f_0(t, \vec{r}, \vec{c}) + [\vec{\Gamma}.\vec{c}][a\cos\omega t + b\sin\omega t + p]. \qquad 3.$$

En mettant en évidence la variable $c$, on peut écrire $f$ sous la forme

$$f = f_0(c) + \cos\alpha\psi_0(c) \qquad 3.4$$

puisque :

$$\vec{\Gamma}\,\vec{c} = \Gamma c\cos\alpha, \qquad 3.$$

Nous allons maintenant subdiviser 3.39 en plusieurs équations, e nous laissant guider autant que possible par des considérations d'ordr physique.

Il est tout d'abord raisonnable d'égaler les termes dans lesque intervient la position $\vec{r}$ de l'électron. En ajoutant le terme $q$, on obtien ainsi une équation 3.41 $c$ qui servira de base à l'étude de l'évolutio spatiale des électrons.

Parmi les termes restants, on remarque à gauche et à droite des te mes en $[\vec{\Gamma}.\vec{c}]$, c'est-à-dire des termes proportionnels au travail du cham haute fréquence.

Il est naturel de les égaler, ce qui donne l'équation 3.41 $b$. On réu nira enfin les autres termes, ce qui fournit l'équation 3.41 $a$. Il vien ainsi :

$$\left.\begin{aligned}
&\Gamma^2\cos\omega t\left[a\cos\omega t + b\sin\omega t + c\cos^2\alpha\left(\frac{da}{dc}\cos\omega t + \frac{db}{dc}\sin\omega t\right)\right] \\
&\qquad = N_1\lambda\frac{m}{m_1}\left[3f_0 + c\frac{df_0}{dc}\right] + \frac{N_1\rho}{c^2}\frac{d}{dc}c^3\int_c^\infty c_0 f(c_0)dc_0
\end{aligned}\right\} \quad 3.41$$

$$\left.\begin{aligned}
&[\vec{\Gamma}.\vec{c}]\left[-a\omega\sin\omega t + b\omega\cos\omega t + \frac{1}{c}\frac{df_0}{dc}\cos\omega t\right] \\
&\qquad = -N_1\lambda[\vec{\Gamma}.\vec{c}][a\cos\omega t + b\sin\omega t]
\end{aligned}\right\} \quad 3.41$$

$$\Gamma^2 p\cos\omega t + \vec{c}.\frac{\delta \vec{f_0}}{\delta r} + [\vec{\Gamma}.\vec{c}]\left[\vec{c}.\frac{\delta\vec{p}}{\delta r}\right] + \frac{\delta f_0}{\delta t} = -N_1\lambda p[\vec{\Gamma}.\vec{c}] + q. \qquad 3.41$$

Dans 3.41 $a$, nous prendrons la valeur moyenne des termes en $\cos^2\omega t$ et $\cos\omega t \sin\omega t$ puisque c'est la valeur moyenne de l'énergie apportée par le champ (terme en $\Gamma^2$) au cours d'une période qui compense les pertes de vitesse dues aux chocs (second membre).

3.41 $b$ contient avec $\Gamma c \cos\alpha \cos\omega t$ et $\Gamma c \cos\alpha \sin\omega t$ le travail instantané du champ électrique. Il est donc naturel d'égaler les termes en $\cos\omega t$ et $\sin\omega t$ (composantes de la vitesse en phase et en quadrature).

Enfin dans 3.41 $c$, nous subdiviserons l'équation en un système qui nous permettra de retrouver plus loin l'équation de conservation des particules. Il vient ainsi :

$$\frac{\Gamma^2}{2}\left[a + c\cos^2\alpha\frac{da}{dc}\right] = N_1\lambda\frac{m}{m_1}\left[3f_0 + c\frac{df_0}{ac}\right] + \frac{N_1\rho}{c^2}\frac{d}{dc}c^3\int_c^\infty c_0 f(c_0)dc_0. \quad 3.42\,a$$

$$a\omega = bN_1\lambda \quad 3.42\,b$$

$$b\omega + \frac{1}{c}\frac{df_0}{dc} = -N_1 a\lambda. \quad 3.42\,c$$

$$\vec{c}\cdot\frac{\overrightarrow{\delta f_0}}{\delta r} = -N_1\lambda p[\vec{\Gamma}.\vec{c}]. \quad 3.42\,d$$

$$\Gamma_2 p\cos\omega t + [\vec{\Gamma}.\vec{c}]\left[\vec{c}\cdot\frac{\overrightarrow{\delta p}}{\delta r}\right] + \frac{\delta f_0}{\delta t} = q. \quad 3.42\,e$$

Tirons $p$ de 3.41 $d$ pour le porter dans 3.42 $e$.

Observant que le terme en $\Gamma^2 p \cos\omega t$ possède une valeur moyenne nulle, on aboutit au système :

$$\vec{c}\cdot\frac{\overrightarrow{\delta f_0}}{\delta r} = -N_1\lambda p[\vec{\Gamma}.\vec{c}]. \quad 3.42\,d$$

$$\frac{\delta f_0}{\delta t} = \frac{c}{N_1\lambda}\cdot\left[\frac{\vec{\delta}}{\delta r}\left(\vec{c}\cdot\frac{\overrightarrow{\delta f_0}}{\delta r}\right)\right] + q. \quad 3.43$$

Il subsiste partout des termes en $\cos^m\alpha\cos^n\varphi$ provenant des différents produits scalaires. Or, nous nous sommes imposé une solution du type :

$$f = f_0(c) + \cos\alpha\psi_0(c)$$

qui n'est pas compatible avec la présence de certains termes en $\cos^m\alpha$ $\cos^n\varphi$. Aussi nous conviendrons de remplacer partout les termes de ce genre par leurs valeurs moyennes données par les intégrales :

$$\overline{\cos^m\alpha\cos^n\varphi} = \frac{\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi f(c)\cos^m\alpha\cos^n\varphi c^2\sin\alpha dc d\varphi d\alpha}{\int_0^\infty\int_0^{\pi 2}\int_0^\pi f(c)c^2\sin\alpha dc d\varphi d\alpha}.$$

Ce procédé, assez arbitraire il est vrai, permet de simplifier les équations et d'obtenir des solutions qui représentent convenablement la

distribution réelle de vitesses des électrons, puisque c'est à partir de ces solutions qu'on peut édifier une théorie correcte de la décharge haute fréquence.

3.42 $a$ s'écrit en multipliant par $c^2$ :

$$\frac{\Gamma^2}{2}\left[ac^2 + \frac{c^3}{3}\frac{da}{dc}\right] = N_1\lambda\frac{m}{m_1}\left[3f_0c^2 + c^3\frac{df_0}{dc}\right] + N_1\rho\frac{d}{dc}c^3\int_c^\infty c_0 f(c_0)dc_0$$

et devient en intégrant :

$$\Gamma^2 a\frac{c^3}{6} = N_1\lambda\frac{m}{m_1}f_0c^3 + N_1\rho c^3\int_c^\infty c_0 f(c_0)dc_0. \qquad 3.44$$

Eliminant $b(c)$ entre 3.42 $b$ et 3.42 $c$, on obtient une expression de $a(c)$ qu'on reporte dans 3.44. Ce qui donne 3.45 $a$, $c$, $d$.

En utilisant les valeurs moyennes de $\cos^m\alpha \cos^n\varphi$ on transforme 3.42 $e$ en 3.45 $b$ et, laissant inchangé 3.42 $d$, il vient l'important système 3.45 :

$$\left(\frac{\Gamma^2}{\omega^2}\right)\left(\frac{\lambda}{1+\frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}\right)\left(\frac{df_0}{dc}\right) + 6\lambda\frac{m}{m_1}cf_0 + 6\rho c\int_c^\infty f(c_0)\,c_0dc_0 = 0. \qquad 3.45\,a$$

$$\frac{\delta f_0}{\delta t} = \frac{1}{3}\frac{c^2}{N_1\lambda}\Delta f_0 + q. \qquad 3.45\,b$$

$$a = -\frac{1}{c}\frac{1}{N_1\lambda}\frac{df_0}{dc}\frac{1}{1+\frac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}}. \qquad 3.45\,c$$

$$b = \frac{a\omega}{N_1\lambda}. \qquad 3.45\,d$$

$$p = -\frac{1}{N_1\lambda}\frac{\vec{c}\,.\,\overrightarrow{\frac{\delta f_0}{\delta r}}}{\vec{c}\,.\,\vec{\Gamma}}. \qquad 3.45\,e$$

(Dans 3.45 $b$, $\Delta f_0$ désigne le Laplacien de la fonction $f_0$, dans l'espace des positions.)

Les deux premières équations donneront $f_0(t, \vec{r}, \vec{c})$. La connaissance de $f_0$ permet de calculer $a$, $b$, $p$, au moyen de 3.45 $c$, $d$, $e$.

Pour $f_0$, nous prendrons une solution du type :

$$f_0(t, \vec{r}, c) = h(\vec{r}, t)F_0(c). \qquad 3.46$$

L'équation 3.45 $a$ devient en divisant par $h$ :

$$\frac{\Gamma^2}{\omega^2}\frac{\lambda}{1+\frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}\frac{dF_0}{dc} + 6\lambda\frac{m}{m_1}cF_0 + 6\rho c\int_c^\infty F_0(c_0)c_0dc_0 = 0 \qquad 3.47$$

et possède des solutions du type :

$$F_0 = Ae^{-\frac{mc^2}{2KT}} \qquad 3.48$$

pourvu que T satisfasse à l'équation du second degré :

$$\frac{3\rho}{m}[KT]^2 + 3\lambda \frac{m}{m_1} KT = \frac{e^2E^2}{2m\omega^2} \frac{\lambda}{1 + \frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}} \cdot$$

On en tire $a(c)$ et $b(c)$.

$$a = -hA \frac{m}{KT} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \frac{1}{N_1\lambda} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}} \cdot \qquad 3.50$$

$$b = -hA \frac{m}{KT} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \frac{\omega}{N_1^2\lambda^2} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}} \cdot \qquad 3.51$$

**Température des électrons.** — L'examen des équations 3.48 et 3.49 conduit à un important résultat.

*On voit, en effet, que la partie isotrope de la fonction de distribution des vitesses est maxwellienne, la température correspondante étant donnée par l'équation* 3.49.

Cette équation peut d'ailleurs être simplifiée dans divers cas particuculiers. Si l'amplitude E du champ est assez élevée, on peut négliger le coefficient du terme du premier degré. Ce qui s'exprime par l'inégalité :

$$\frac{\lambda^2 m^4}{\rho^2 m_1^2} \ll \frac{e^2E^2}{2\omega^2} \frac{\lambda}{3\rho} \frac{1}{1 + \frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}} \qquad 3.52$$

et conduit à l'expression suivante de la température des électrons :

$$KT = \frac{eE}{\omega} \frac{\sqrt{\frac{\lambda}{6\rho}}}{\sqrt{1 + \frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}} \cdot \qquad 3.53$$

Si, de plus, la pression du gaz est suffisamment faible et la fréquence suffisamment élevée pour que $\frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}$ soit beaucoup plus petit que l'unité, la formule 3.53 se simplifie.

On obtient pour :

$$\frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2} \ll 1. \qquad 3.54$$

$$KT = \frac{eE}{\omega}\sqrt{\frac{\lambda}{6\rho}} \cdot \qquad 3.55$$

La température des électrons est alors indépendante de la pression $P_1$ du gaz, inversement proportionnelle à la fréquence F et proportionnelle à la racine carrée du rapport des constantes moléculaires relatives aux sections efficaces de choc élastique et inélastique.

L'indépendance de T, vis-à-vis de $P_1$ jointe au rôle de l'émission secondaire des parois, explique pourquoi l'amplitude du champ nécessaire à l'amorçage varie très peu avec la pression.

**Étude de la densité électronique.** — Reprenons l'expression de $f$ :

$$f = h(\overrightarrow{r}, t)F_0(c) + [\overrightarrow{\Gamma}.\overrightarrow{c}][a \cos \omega t + b \sin \omega t + p]. \qquad 3.56$$

Les fonctions $F_0$, $a$ et $b$ ne sont déterminées qu'à une constante près. Pour connaître les fonctions $h$ et $p$, il faut introduire des conditions aux limites concernant la répartition spatiale dans le tube à décharge.

Du moins, peut-on sans fixer ces dernières, donner une équation générale, relative à la densité électronique, $n(\overrightarrow{r}, t)$ est obtenu au moyen de l'intégrale :

$$\left.\begin{aligned} n &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} fc^2 \sin \alpha dc d\alpha d\varphi \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [f_0(c) + \psi_0(c) \cos \alpha] \sin \alpha dc d\alpha d\varphi \end{aligned}\right\} \qquad 3.57$$

En remarquant que l'intégrale en $\psi_0(c) \cos \alpha$ est nulle, on peut encore écrire :

$$n = \int_0^\infty \int^\pi \int_0^{2\pi} hF_0(c) \sin \alpha dc d\alpha d\varphi.$$

Or :

$$F_0(c) = Ae^{-\frac{mc^2}{2KT}}.$$

Choisissant A de telle manière que :

$$\int_0^\infty 4\pi c^2 F_0(c) dc = 1.$$

Soit :

$$A = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \qquad 3.58$$

on aboutit à :

$$n(\overrightarrow{r}, t) = h(\overrightarrow{r}, t). \qquad 3.59$$

Dans 3.45 $b$, multiplions par $c^2dc \sin \alpha d\alpha d\psi$ et intégrons sur la totalité de l'espace des vitesses, il vient, après quelques calculs :

$$\frac{\delta n}{\delta t} = \frac{KT}{mN_1\lambda} \Delta n + \int_0^\infty 4\pi c^2 q dc. \qquad 3.60$$

Le coefficient du Laplacien $\Delta n$ n'est autre que le coefficient de diffusion D des électrons à travers le gaz :

$$D = \frac{KT}{mN_1\lambda}. \qquad 3.61$$

Observant que :

$$\frac{1}{2} m\bar{c}^2 = \frac{3}{2} KT$$

il vient :

$$D = \frac{\bar{c^2}}{3N_1\lambda} \sim \frac{1}{3} \frac{\bar{c}}{N_1\lambda} . \bar{c}$$

$[\bar{c^2}]^{1/2}$ désignant la vitesse quadratique moyenne des électrons et $\bar{c}$ leur vitesse moyenne.

Or, d'après les hypothèses faites sur la section efficace de diffusion, le libre parcours moyen $l$ correspondant est proportionnel à la vitesse $c$ de l'électron et vaut :

$$l = \frac{c}{N_1\lambda}. \qquad 3.17$$

A une distribution de vitesse donnée et caractérisée par une vitesse moyenne $\bar{c}$, il est naturel d'associer un libre parcours $\bar{l}$ tel que :

$$l = \frac{\bar{c}}{N_1\lambda}.$$

Dans ces conditions, la formule écrite plus haut devient :

$$D \doteq \frac{1}{3} l.c.$$

On retrouve la formule classique exprimant que le coefficient de diffusion de particules au sein d'un gaz, lorsque les molécules de celui-ci sont beaucoup plus lourdes que les particules en jeu, vaut le tiers du produit du libre parcours moyen des particules par leur vitesse moyenne.

(Il eût été plus naturel d'utiliser, pour ce raisonnement, les sections efficaces de choc élastique à la place des sections efficaces de diffusion, mais à moins d'une anisotropie très marquée, les résultats diffèrent peu, quand on passe de l'une à l'autre.)

D'autre part, l'intégrale $\int_0 4\pi q c^2 dc$ représente le nombre d'électrons nouveaux de toute vitesse qui prennent naissance à l'intérieur de l'enceinte, nous la désignerons par $G_1$.

L'équation d'évolution de la densité électronique prend la forme :

$$\frac{\delta n}{\delta t} = D\Delta n + G_1. \qquad 3.62$$

Il nous reste encore à déterminer $p$.

A partir de 3,42 *d* et de l'expression de $f_0$ :

$$f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \qquad 3.63$$

il vient :

$$p = -\frac{1}{N_1\lambda}\frac{\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}}{(\vec{\Gamma}.\vec{c})} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \vec{c}.\frac{\vec{\partial n}}{\partial r}. \qquad 3.64$$

**Conclusion.** — Nous sommes en mesure de donner l'expression générale de la fonction de distribution $f$ des électrons :

$$\left.\begin{aligned} f = n\left[\frac{m}{2\pi KT}\right]^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} - \left[\frac{m}{2\pi KT}\right]^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \\ \left[\frac{nm}{KTN_1\lambda}\frac{\vec{\Gamma}\,\vec{c}}{1+\frac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}}\left(\cos\omega t + \frac{\omega}{N_1\lambda}\sin\omega t\right) + \frac{1}{N_1\lambda}\left(\vec{c}.\frac{\vec{\partial n}}{dr}\right)\right] \end{aligned}\right\} \qquad 3.65$$

$n$ et T étant donnés par les équations :

$$\frac{3\rho}{m}(KT)^2 + 3\lambda\frac{m}{m_1}KT - \frac{e^2E^2}{2m\omega^2}\frac{\lambda}{1+\frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}} = 0. \qquad 3.66$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta_n + G_1. \qquad 3.67$$

$$D = \frac{KT}{mN_1\lambda}. \qquad 3.68$$

# CHAPITRE IV

## Détermination des conditions d'amorçage dans le cas des libres parcours moyens faibles.

**Introduction.** — En utilisant les calculs effectués au chapitre précédent, nous sommes en mesure d'établir les conditions d'amorçage de la décharge haute fréquence aux basses pressions dans divers cas importants.

Nous supposerons tout d'abord que le gaz est dans une enceinte cylindrique dont les parois intérieures sont isolantes. Le plus souvent celles-ci sont en pyrex à cause de la résistance de cette substance aux variations de température. Une tension haute fréquence est appliquée, soit entre deux électrodes collées sur la paroi extérieure des extrémités, soit entre deux anneaux entourant le cylindre (fig. 8 et 9). Le champ

toujours dirigé parallèlement à l'axe O$z$ est supposé uniforme tout le long du tube dans le cas de la figure 8 [1].

La température du gaz est désignée par $T_1$ et la pression par $P_1$. Celle-ci est inférieure à 50 μ Hg. Il est alors important de préciser si le libre parcours moyen des électrons est plus grand ou plus petit que les dimensions de l'enceinte.

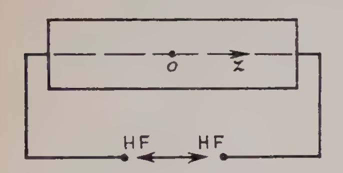



Fig. 8. — Tube à décharge électrodes en bout.

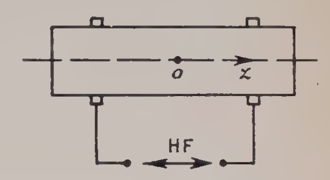



Fig. 9. — Tube à décharge électrodes en anneau.

Nous supposerons, dans ce chapitre, que le libre parcours moyen des électrons est inférieur aux dimensions de l'enceinte, d'où l'expression « libre parcours moyen faible ». Il va sans dire que dans la gamme 1-50 μ Hg et pour un tube de dimensions usuelles, cette condition ne sera remplie que pour les valeurs de $P_1$ supérieures à une valeur limite $P_{1l}$. Les formules 3 53 et 3.55 sont alors valables et donnent la température correspondant au terme maxwellien de la fonction de distribution $f$.

Ajoutons que pour $P_1$ inférieur à $P_{1l}$, le problème change totalement d'aspect et fait l'objet d'un chapitre spécial.

**Amorçage de la décharge.** — Au moment de l'application de la tension haute fréquence, il y a toujours au sein du gaz quelques électrons libres dont l'énergie cinétique va brusquement croître sous l'action du champ et qui pourront alors produire de nouveaux électrons, soit par ionisation des molécules du gaz, soit par émission secondaire des parois. Si cette production est assez intense pour compenser les pertes par diffusion et recombinaison, la densité électronique $n$ va croître provoquant l'apparition de la décharge et la formation d'un plasma ionisé au sein duquel $n$ prend alors une valeur d'équilibre.

Pour obtenir les conditions d'amorçage, il faut chercher la plus petite valeur de l'amplitude du champ pour laquelle l'équation d'évolution de la densité électronique possède une solution compatible avec

(1) Dans le cas de la figure 9, on supposera le champ uniforme entre les anneaux, ce qui n'est évidemment qu'approximatif.

les conditions aux limites et correspondant à une densité électronique croissant avec le temps :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + G_1. \qquad 3.67$$

Le terme $G_1$ représente le nombre $dn$ d'électrons nouveaux, produits par unité de volume, au sein du gaz, entre les instants $t$ et $t + dt$, et cela par ionisation des molécules, $dn$ est évidemment proportionnel au nombre $n$ d'électrons présents à l'instant $t$. On peut donc écrire :

$$G_1 = \alpha' n. \qquad 4.1$$

$\alpha'$ est une fonction de l'amplitude et de la fréquence du champ d'une part, de la pression, de la température et de la nature du gaz, d'autre part. On peut calculer $\alpha'$ lorsque l'on connaît la variation de la section efficace d'ionisation, en fonction de l'énergie des électrons et la fonction de distribution de ceux-ci.

Aux pressions notablement plus élevées que celles envisagées ici, l'ionisation des molécules est considérée comme seule responsable de la production de nouveaux électrons. Négligeant d'autre part, les pertes par recombinaison, la théorie ne retient que les pertes par diffusion (Kihara) (6).

On considère les parois comme parfaitement absorbantes et l'on s'impose la condition $n = 0$ sur celles-ci. On montre alors qu'il n'existe de solution convenable, pour l'équation 3.67, que si $\alpha'$ et D satisfont à une certaine inégalité. Dans le cas d'un cylindre de rayon R, très grand devant la longueur L, la condition à satisfaire s'écrit :

$$\alpha' > D\frac{\pi^2}{L^2}$$

et la plus petite valeur du champ qui permet de satisfaire à cette inégalité est précisément la valeur du champ à l'amorçage $E_a$. Etant donné la nature du processus de multiplication des électrons, $E_a$ dépend étroitement de la pression $P_1$.

Or, dans le domaine de pressions que nous considérons, l'expérience montre que la tension d'amorçage est indépendante de $P_1$ ce qui infirme la théorie précédente. Nous expliquerons ce fait, en admettant que l'ionisation joue un rôle accessoire et en attribuant à l'émission secondaire des parois, la responsabilité de l'apport de la presque totalité des nouveaux électrons ce qui revient à considérer $\alpha'$ comme faible et à modifier totalement les conditions aux limites, pour tenir compte du

rôle essentiel joué par l'émission secondaire. Telles sont les idées qui servent de base à la théorie que nous édifions.

**Émission secondaire des isolants.** — Le phénomène de l'émission secondaire des isolants a fait l'objet de nombreux travaux (16), (17), (18), (19), (20), (21), (22). Frappé par un faisceau d'électrons primaires d'énergie eV, les isolants émettent un certain nombre d'électrons secondaires parmi lesquels on peut distinguer des électrons réellement extraits du solide et appelés secondaires vrais et des électrons simplement réfléchis. Ces derniers ont une énergie très peu différente de celle des électrons primaires, tandis que les secondaires vrais possèdent une vitesse initiale très faible (énergie cinétique de l'ordre de 1 à 5 volts) quelle que soit l'énergie des électrons primaires.

Le rapport entre le nombre total d'électrons secondaires émis et le nombre d'électrons primaires qui frappent, en un temps $dt$, un élément de surface $dS$ est appelé rendement d'émission secondaire et sera désigné par $\delta$. C'est une quantité qui dépend de la nature de la substance, de l'énergie eV des électrons primaires et de l'angle d'incidence $\theta_1$. La figure 10 représente les variations de $\delta$ en fonction de V, pour du pyrex bombardé sous incidence normale (Mueller) (23). On voit que le rendement est supérieur à 1, dès que l'énergie dépasse 40 volts. La courbe passe par un maximum qui vaut 2.2 lorsque l'énergie est égale à 400 volts. Le rendement baisse ensuite (Sur la figure, on s'est limité à l'intervalle 0-1 000 volts; en fait le rendement redevient égal à 1 pour 2 400 volts).

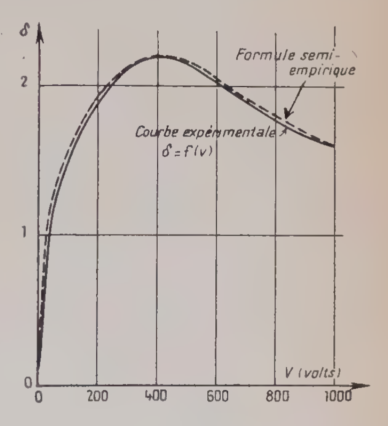



Fig. 10. — Variations du rendement d'émission secondaire en fonction de l'énergie des électrons primaires. $\overline{\delta} = f(V)$.

Or, il se trouve que dans l'intervalle 0-1 000 volts, cette courbe est bien représentée par la formule semi-empirique :

$$\left.\begin{array}{c} \delta = a_1 V^{\alpha_1} e^{-b_1 V} \\ a_1 = 0,134 \qquad b_1 = 1,407 \ 10^{-3} \qquad \alpha_1 = 0,563 \end{array}\right\} \qquad (4.2)$$

comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU I

| Energie des électrons primaires en volts V | Rendement calculé | Rendement observé |
|---|---|---|
| 40 | 1 | 1 |
| 100 | 1,56 | 1.5 |
| 400 | max. 2,2 | 2,2 max. |
| 700 | 2 | 1.9 |
| 1 000 | 1,6 | 1,6 |

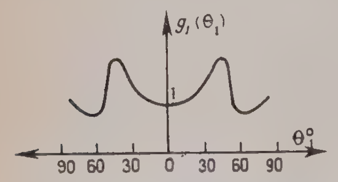



Fig. 11. — Variation relative du rendement d'émission secondaire en fonction de l'angle d'incidence.

Quant aux variations de $\delta$ avec l'angle d'incidence $\theta_1$, elles ont d'après Kollath (24), la forme indiquée par la figure 11 sur laquelle on a porté en ordonnée le rapport $g_1$ entre le rendement sous l'incidence $\theta_1$ et le rendement sous incidence normale :

$$g_1(\theta_1) = \frac{\delta(\theta_1)}{\delta_n}. \qquad 4.3$$

**Rendement moyen d'émission secondaire** $\delta$. — Les électrons présents au sein du gaz ont une fonction de distribution $f$ à partir de laquelle on peut calculer la probabilité P que possède un électron de frapper un élément de surface $d$S avec une vitesse $c$ et une incidence $\theta_1$. On peut donc définir un rendement moyen d'émission secondaire $\bar{\delta}$ au moyen de la formule :

$$\bar{\delta} = \int_0^{\pi/2}\int_0^{\infty} P(c_1, \theta_1)\delta(c_1, \theta_1)d\theta_1 dc. \qquad 4.4$$

Pour calculer P, cherchons d'abord le nombre $n_p$ d'électrons primaires qui frappent un élément de surface $d$S en un temps $dt$, avec une vitesse $c$ et une incidence $\theta_1$ :

$$n_p = fc^2 2\pi \sin\theta_1 c \cos\theta_1 dSdt$$

(Nous n'avons pas jugé utile de redémontrer cette formule sans cesse utilisée en théorie cinétique des gaz.)

Sommant sur toutes les vitesses et sur toutes les incidences, on trouve le nombre total d'électrons qui frappent $N_p$ :

$$N_p = \left[\int_0^{\pi/2}\int_0^{\infty} 2\pi f c^3 \sin\theta_1 \cos\theta_1 d\theta_1 dc\right] dS dt.$$

Le rapport $\frac{n_p}{N_p}$ donne P :

$$P = \frac{n_p}{N_p} = \frac{fc^2 2\pi \sin\theta_1 c \cos\theta_1}{\int_0^{\pi/2}\int_0^{\infty} 2\pi f c^3 \sin\theta_1 \cos\theta_1 a\theta_1 dc}. \quad 4.5$$

Etant donné le but que nous poursuivons, nous devrions prendre comme expression de la fonction de distribution, celle obtenue au chapitre précédent 3.65. En fait, nous nous bornerons au terme maxwellien $f_0$. En effet, les termes en cos $\omega t$ et sin $\omega t$ ont une valeur moyenne nulle. Quant au terme en $\frac{\overrightarrow{\delta n}}{\delta r}$ nous montrerons plus loin qu'il est négligeable au moment de l'amorçage.

Nous ferons enfin une hypothèse essentielle pour la validité des calculs qui vont suivre. Nous supposerons que la fonction de distribution des vitesses calculée au chapitre précédent, en tenant compte seulement des chocs électrons-molécules, est à peine modifiée par les chocs contre les parois. Ceci ne peut être exact en toute rigueur, mais si le libre parcours moyen des électrons secondaires vrais, émis à faible vitesse, est petit devant les dimensions du tube, les chocs faits par ceux-ci contre les molécules du gaz les réintégreront rapidement dans la distribution des vitesses calculée comme si le milieu était indéfini.

En conséquence dans l'équation 4.5, nous prendrons pour $f$ l'expression :

$$f_0 = n\left[\frac{m}{2\pi KT}\right]^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \quad 4.6$$

ce qui donne pour P :

$$P = \left(\frac{m}{KT}\right)^2 c^3 \sin\theta_1 \cos\theta_1 e^{-\frac{mc^2}{2KT}}. \quad 4.7$$

Le calcul de $\delta$ se fait en utilisant les changements de variable suivants :

$$\frac{1}{2}mc^2 = eV \qquad c = \sqrt{\frac{2\,eV}{m}}. \quad 4.8$$

$$V_e = \frac{KT}{e}. \quad 4.9$$

$$x = \frac{V}{V_e}. \quad 4.10$$

On remarquera que 4.9 permet d'exprimer les températures des électrons en volts.

Il vient :

$$\bar{\delta} = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} \delta(x, \theta_1) P(x, \theta_1) dx d\theta_1.$$

Pour le pyrex $\delta(x, \theta_1)$ est déduit de 4.2, 4.3, 4.8, 4.9, 4.10.
Il vient :

$$\bar{\delta} = \left[\int_0^{\pi/2} 2g(\theta_1) \sin \theta_1 \cos \theta_1 d\theta_1\right]\left[a_1 V e^{\alpha_1} \int_0^{\infty} x^{\alpha_1+1} \mathrm{e}^{-x(1+b_1 V e)} dx\right].$$

L'intégration graphique de la fonction $2g(\theta_1) \sin \theta_1 \cos \theta_1$ donne :

$$\int_0^{\pi/2} 2g(\theta_1) \sin \theta_1 \cos \theta_1 d\theta_1 = 1,17.$$

D'autre part :

$$\int_0^{\infty} x^{\alpha_1+1} \mathrm{e}^{-x(1+b_1 V e)} dx = \frac{\Gamma(\alpha_1 + 2)}{(1 + b V e)^{\alpha_1 + 2}}.$$

$\Gamma$ désignant la fonction eulérienne de seconde espèce. Il vient successivement :

$$\delta = 1,17 a_1 V e^{\alpha_1} \frac{\Gamma(\alpha_1 + 2)}{(1 + b_1 V e)^{\alpha_1 + 2}}. \qquad 4.11$$

$$\bar{\delta} = \frac{0,217 V e^{0,563}}{[1 + 0,0014 V_e]^{2,563}}. \qquad 4.12$$

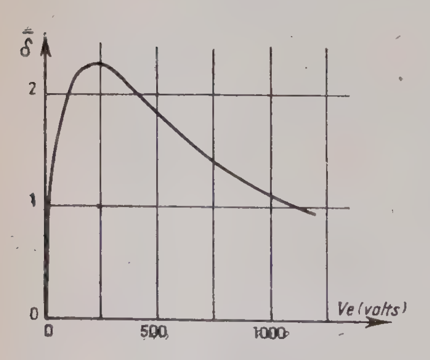



Fig. 12. — Variations du rendement moyen d'émission secondaire en fonction de la température des électrons.

Cette relation, qui permet de calculer le rendement moyen d'émission secondaire $\bar{\delta}$ à partir de la température des électrons, exprimée en volts $V^e$, sera sans cesse utilisée par la suite. On trouvera sur la figure 12 la courbe représentative de la fonction $\bar{\delta} = f(V_e)$.

**Conditions d'amorçage.** — Puisque l'amplitude du champ haute fréquence est uniforme à l'intérieur du tube à décharge, il en va de même de la température des électrons et, par conséquent, le rendement moyen d'émission secondaire $\bar{\delta}$ est le même sur toute l'étendue de la surface interne du tube [1]. Il s'ensuit

[1] Dans le cas de la figure 9, ce raisonnement n'est qu'approximatif.

que la décharge s'amorcera dès que ce rendement moyen d'émission secondaire sera voisin de l'unité. En effet, il n'y a plus de pertes d'électrons sur les parois lorsque cette condition est satisfaite et la production d'électrons nouveaux par ionisation, si faible soit-elle, ne peut qu'entraîner un accroissement de la densité électronique.

Nous prendrons comme condition d'amorçage :

$$\bar{\delta} = 1. \qquad 4.13$$

Soit $V_{e1}$, la plus faible valeur de $V_e$, pour laquelle $\bar{\delta}$ est égal à l'unité (voir fig. 12, pl. II), il lui correspond une certaine température $T'_1$ des électrons (d'après 4.9) :

$$T'_1 = \frac{eV_{e1}}{K}.$$

Rappelons la formule 3.53 qui lie T à E et ω :

$$KT = \frac{eE}{\omega} \frac{\sqrt{\frac{\lambda}{6\rho}}}{\sqrt{1 + \frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}}.$$

Faisant $T = T'_1$ dans cette formule, nous en tirons la valeur $Ea_T$ de l'amplitude du champ nécessaire à l'amorçage :

$$Ea_T = 2\pi F V_e \sqrt{\left[\frac{6\rho}{\lambda}\right]\left[1 + \frac{N_1^2\lambda^2}{4\pi F^2}\right]} \qquad 4.14$$

avec $\omega = 2\pi F$ et :

$$N_1 = 3{,}55 \ 10^{13} P_1 \frac{273{,}15}{T_1}. \qquad 4.15$$

$Ea$ est exprimé en volts/cm. F en c/s, $V_{e1}$ en volts, ρ en cm/sec, λ en cm³/sec, $P_1$ en μ Hg et $T_1$ en degrés absolus.

Pour des fréquences assez élevées et des pressions assez faibles, on a vu que :

$$\frac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2} \ll 1. \qquad 3.54$$

4.14 prend alors la forme :

$$Ea_T = 2\pi F V_{e1} \sqrt{\frac{6\rho}{\lambda}}. \qquad 4.16$$

On en tire la loi suivante :

> *Pour des fréquences très élevées et des pressions très faibles, la tension d'amorçage est proportionnelle à la fréquence et indépendante de la pression.*

Dans le cas de l'hydrogène enfermé dans une enceinte en pyrex, on peut calculer la valeur numérique du rapport $\frac{Ea_T}{F}$.

L'examen de la figure 12 montre en effet que :

$$V_{e1} = 16{,}7 \text{ volts.} \qquad 4.17$$

D'autre part :

$$\lambda = 7{,}7 \ 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{sec} \qquad \rho = 0{,}81 \ 10^{-24} \text{ cm/sec}$$

il vient, tous calculs faits :

$$Ea_T \doteq 0{,}84F. \qquad 4.18$$

$Ea$ étant exprimé en volts/cm et F en mégacycles.

Pour des fréquences supérieures à 20 Mc/s et des pressions comprises entre 5 et 50 $\mu$ Hg la formule 4.18 est bien vérifiée par l'expérience, comme nous le verrons au chapitre VI, consacré à la comparaison entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux. Au-dessous de 5 $\mu$ Hg et pour un tube de dimensions usuelles, le libre parcours moyen des électrons secondaires vrais devient trop élevé et il faut modifier la théorie. Au-dessus de 50 $\mu$ Hg l'ionisation commence à jouer un rôle important.

**Retour sur l'équation** 3.67. — Reprenons l'équation d'évolution de la densité électronique 3.67 :

$$\frac{\delta n}{\delta t} = D\Delta n + \alpha' n. \qquad 3.67$$

Lorsque le rendement moyen d'émission secondaire est égal à l'unité, il n'y a plus de pertes d'électrons sur les parois. La densité électronique devient uniforme à l'intérieur du tube. $\frac{\overrightarrow{\delta n}}{\delta r}$ et $\Delta n$ sont nuls. 3.67 devient :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha' n \qquad 4.19$$

équation, dont la solution :

$$n = n_0 e^{\alpha' t},$$

est une exponentielle croissante.

L'équation 4.19 n'est valable qu'au début de l'amorçage car la densité électronique ne peut croître indéfiniment. Nous ne traiterons pas le problème de la stabilisation de celle-ci à une valeur d'équilibre. La recherche des conditions d'amorçage est, en effet, seulement la recherche des conditions qui doivent être satisfaites pour que la densité électronique soit initialement croissante.

## CHAPITRE V

### Théorie de la décharge haute fréquence dans le cas des libres parcours moyens élevés.

**Introduction.** — Nous avons vu au chapitre précédent que la recherche des conditions d'amorçage de la décharge était étroitement liée à la détermination de la valeur moyenne $\bar{\delta}$ du rendement d'émission secondaire, quantité qui dépend à la fois de la nature de la paroi et de la répartition des vitesses des électrons primaires. Cette répartition était obtenue en supposant que les électrons empruntaient de l'énergie au champ haute fréquence par le jeu des collisions élastiques et inélastiques qu'ils effectuaient avec les molécules du gaz. La nature et la pression $P_1$ de celui-ci jouaient donc un rôle important dans le calcul de $\bar{\delta}$ par l'intermédiaire de la distribution des vitesses. Certes, pour des fréquences élevées, l'influence de $P_1$ devenait secondaire, mais celle des constantes $\lambda$ et $\rho$ qui dépendent de la nature du gaz restait essentielle.

Or, aux très basses pressions [$\leqslant 1\ \mu$ Hg] l'expérience montre que la tension d'amorçage devient indépendante non seulement de la pression, mais encore de la nature du gaz. La théorie précédente n'est donc plus valable. Celle-ci suppose, en effet, que le libre parcours moyen est inférieur aux dimensions du tube utilisé, sans quoi le calcul de la distribution des vitesses devient inexact pour la raison suivante.

Parmi les électrons secondaires, on distingue les électrons primaires réfléchis élastiquement et les électrons secondaires vrais. Les premiers n'affectent pas la distribution des vitesses calculée comme si le milieu était indéfini, mais les seconds ne se réintègrent dans cette distribution que s'ils ont une grande probabilité d'effectuer des chocs contre les molécules avant de heurter la paroi. Or, aux très basses pressions, cette condition n'est plus remplie, les libres parcours moyens devenant supérieurs aux dimensions du tube. On voit ce que signifie l'expression « libres parcours moyens élevés ». Nous sommes donc obligés de modifier profondément la théorie. Nous admettrons évidemment encore que

la multiplication des électrons est due à l'émission secondaire des parois, mais la répartition des vitesses sera indépendante de la nature du gaz et ne dépendra plus que du champ de haute fréquence, des dimensions du tube et de la nature des chocs contre les parois. Le gaz en s'illuminant, témoigne encore de l'accroissement subit de la densité électronique, mais sa nature n'intervient plus dans les conditions d'amorçage.

On est, par contre, amené à rechercher quelle est la fonction de distribution d'électrons enfermés dans un tube, soumis à l'action d'un champ haute fréquence et, de plus, effectuant des chocs contre les parois qui abaissent leur vitesse mais donnent lieu à des phénomènes de multiplication. L'exemple numérique suivant donne quelques précisions sur la question.

D'après 3.17, un électron possédant une énergie de V volts, a, pour une température de 0° C et une pression $P_1$ un libre parcours moyen $l$ donné par la formule :

$$l = \frac{c}{N_1\lambda} = 21,7\frac{\sqrt{V}}{P_1}. \qquad 5.1$$

Si un électron est émis avec une énergie de 4 volts, il possède à la pression de 1 μ Hg un libre parcours moyen de 43,4 cm supérieur, par conséquent, aux dimensions usuelles des tubes à décharge. Par contre, à 20 μ Hg le libre parcours moyen n'est plus que de 2,17 cm.

Dans l'exemple donné au chapitre précédent, la température des électrons était au moment de l'amorçage, de 16,8 volts, ce qui correspond à une énergie cinétique moyenne de 25,2 volts.

Or, en utilisant 4.18 et 1.4, on peut établir qu'entre deux chocs, l'énergie cinétique d'un électron s'accroît en moyenne de quelques volts. Il suffit donc d'un très petit nombre de chocs avec les molécules pour que les électrons émis à faible vitesse s'intègrent dans la distribution des vitesses calculées, comme si le milieu était indéfini. C'est effectivement ce qui a lieu lorsque le libre parcours moyen est inférieur aux dimensions du tube à décharge.

**Énergie cinétique moyenne des électrons.** — Revenons au cas où la pression est extrêmement basse. La distribution des vitesses ne dépend plus que de l'action du champ haute fréquence, de la forme de l'enceinte et de l'effet des chocs contre les parois. Avant de faire des hypothèses à propos de cette distribution, analysons le comportement d'un électron émis par la paroi avec une vitesse initiale $v_1$ dans une direction faisant un angle $\varphi_1$ avec celle du champ $\vec{E}$ cos $\omega t$. Sa trajectoire est obtenue en composant un mouvement rectiligne uniforme selon la direction définie par $\varphi_1$ et un mouvement oscillant selon la direction du champ. Nous avons montré au premier chapitre que si l'électron est

émis à l'instant $t_1$, son énergie cinétique à l'instant $t_1 + \tau$ est donnée par la formule :

$$\left.\begin{aligned} W(\tau, t_1) &= \frac{mv_1^2}{2} \\ &+ \frac{m\Delta v^2}{2}\left[\sin^2 \omega(t_1+\tau) + \sin^2 \omega t_1 - 2 \sin \omega t_1 \sin \omega(t_1+\tau)\right] \\ &+ mv_1 \cos \varphi \Delta v\left[\sin \omega(t_1+\tau) - \sin \omega t_1\right] \end{aligned}\right\} \quad 5.2$$

Il convient de remarquer que les électrons sont émis dans des directions quelconques avec un certain étalement de vitesse présentant deux maxima, le premier très voisin de la vitesse correspondant à l'énergie des électrons primaires et le second situé dans le domaine des vitesses très faibles (voir fig. 13, pl. II, et bibliographie 25-26-27-28). Il en résulte que les chocs contre les parois se produisent à des instants quelconques. Il est alors naturel de prendre la valeur moyenne de $W(t_1, \tau)$ au cours d'une période $T_0$, tant pour la quantité $t_1$ que pour la quantité $\tau$.

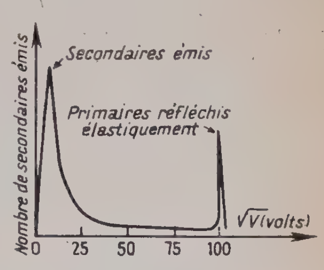



Fig. 13. — Répartition des vitesses des électrons secondaires émis. Vitesse des électrons primaires 100 volts.

Il vient ainsi :

$$\overline{W}(\tau) = \frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} W(t_1, \tau)dt_1 = \frac{mv_1^2}{2} + m\Delta v^2(1 - \cos \omega\tau)$$

et :

$$\overline{\overline{W}} = \frac{1}{T_0}\int_0^{T_0} \overline{W}(\tau)d\tau = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{m\Delta v^2}{2} \quad 5.3$$

avec :

$$\Delta v = 0{,}47\ 10^7 \frac{E}{F} \quad 1.3$$

($\Delta v$ vitesse en $\sqrt{V}$ volts, E amplitude du champ en volts par centimètre et F fréquence en cycles par seconde). Il est commode d'exprimer toutes les énergies en volts. Aussi nous écrirons 5.3 sous la forme :

$$\overline{V} = V_1 + \Delta V \quad 5.4$$

avec :

$$\Delta V = 0{,}221\ 10^{14} \frac{E^2}{F^2}. \quad 5.5$$

L'expression 5.4 ne représente pas encore la véritable énergie cinétique moyenne. En effet, l'énergie initiale $V_1$ n'est pas la même

pour tous les électrons puisque parmi ceux-ci se trouvent des électrons secondaires vrais émis à faible vitesse et des électrons primaires réfléchis élastiquement (fig. 13). Les premiers sont émis avec une énergie cinétique $V_0$ indépendante de la vitesse de l'électron primaire et de l'ordre de quelques volts. On peut donc attribuer aux électrons secondaires vrais une énergie cinétique moyenne :

$$\overline{V}_s = V_0 + \Delta V \qquad 5.6$$

entre l'instant $t_1$ auquel ils sont émis et l'instant $t_1 + \tau$ correspondant à un nouveau choc contre les parois.

Par contre, les énergies initiales des électrons primaires réfléchis élastiquement peuvent varier dans de larges proportions car elles dépendent du nombre de collisions élastiques que ceux-ci ont effectuées avant l'instant $t_1$.

D'une manière générale, si un électron primaire réfléchi élastiquement à l'instant $t_1$ était un secondaire vrai issu d'un choc précédent, son énergie cinétique moyenne à l'instant $t_1$ est $V_0 + \Delta V$ et à l'instant $t_1 + \tau$, $V_0 + 2\Delta V$.

D'une manière générale, si un électron primaire réfléchi élastiquement en est à son $n^{\text{ième}}$ choc élastique à l'instant $t_1$, son énergie d'émission est en moyenne :

$$V_{1N} = V_0 + \Delta V + (N - 1)\Delta V. \qquad 5.7$$

En effet, avant son premier choc élastique, l'électron qui était alors un secondaire vrai, possédait l'énergie $V_0 + \Delta V$. Entre le premier et le $n^{\text{ième}}$ choc élastique, l'électron a, en moyenne, acquis le supplément d'énergie $(N - 1)\Delta V$. Il a donc, à l'instant $t_1$, l'énergie moyenne $V_0 + N\Delta V$ et possède en moyenne entre les instants $t_1$ et $t_1 + \tau$ l'énergie moyenne $V_N$ :

$$V_N = V_0 + (N + 1)\Delta V. \qquad 5.8$$

On ne peut obtenir la valeur moyenne de l'énergie cinétique des électrons que si l'on connaît la probabilité $P_0$ pour un électron, d'être émis en tant que secondaire vrai et la probabilité $P_N$ d'être un primaire N fois réfléchi.

On peut cependant avoir une idée de la valeur moyenne de l'énergie cinétique moyenne des électrons $V_m$ à l'aide de la remarque suivante. La proportion d'électrons primaires réfléchis élastiquement décroît très vite avec l'énergie, si bien que leur contribution est peu importante (Farnsworth), la proportion de primaires réfléchis élastiquement est de l'ordre de 30 p. 100 à 40 p. 100 à 10 volts et négligeable au-dessus de 100 volts.

Ajoutant que s'il n'y avait que des secondaires vrais, l'énergie cinétique moyenne serait $V_m$ avec :

$$V'_m = V_0 + \Delta V$$

il est donc naturel de prendre pour $V_m$ une expression du type :

$$V_m = V_0 + \Delta V(1 + \varepsilon_m).$$

$\varepsilon_m$ étant de l'ordre de 20 à 50 p. 100.

$\varepsilon_m$ est un terme correctif qui dépend de la nature de la paroi et de la forme du tube (voir aussi bibliographie 31).

**Distribution des vitesses et densité électronique.** — Nous ferons maintenant au sujet de la répartition des vitesses, une hypothèse essentielle. Nous supposerons que celle-ci est maxwellienne (ce qui est assez arbitraire, mais se trouve justifié par l'expérience). La valeur moyenne de l'énergie cinétique étant donnée par 5.9, la fonction de distribution s'écrit :

$$f = n \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{V}}{Ve^{3/2}} e^{-\frac{V}{Ve}} \qquad 5.10$$

avec :

$$V_m = \frac{3}{2} Ve \qquad 5.11$$

soit encore d'après 5.9 :

$$\frac{3}{2} Ve = V_0 + \Delta V(1 + \varepsilon_m). \qquad 5.12$$

Quant à la densité électronique $n$, il est raisonnable de supposer qu'elle est la même en tous les points du tube.

**Conditions d'amorçage.** — Comme au chapitre précédent, la condition d'amorçage s'obtient en écrivant que le rendement moyen d'émission secondaire est égal à l'unité. Nous connaissons, dans certains cas, l'expression de la fonction : $\bar{\delta} = f(Ve)$ [4.12]. Utilisant 5.5 et 5.12, il vient alors :

$$\bar{\delta}(Ve) = 1, \qquad 5.13$$

$$Ve = \frac{2}{3}[V_0 + \Delta V(1 + \varepsilon_m)], \qquad 5.14$$

$$\Delta V = 0{,}221\ 10^{14} \frac{E^2}{F^2} \qquad 5.15$$

les énergies étant exprimées en volts, les champs en volts/cm et les fréquences en c/s.

Pour une substance quelconque la courbe $\bar{\delta} = f(Ve)$ a la forme représentée sur la figure 14. Il existe donc deux valeurs de $Ve$, soient $Ve_1$ et $Ve_2$ entre lesquelles $\bar{\delta}$ est supérieur à l'unité. A chacune d'elles, les équations 5.14 et 5.15 associent une valeur du rapport $\frac{E}{F}$.

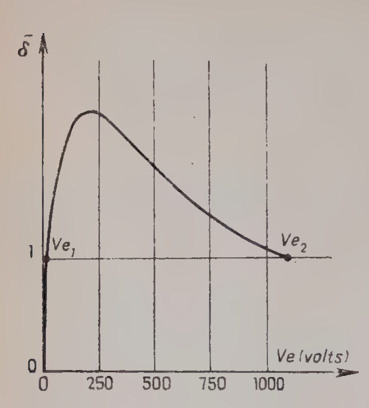



Fig. 14. — Détermination des températures électroniques d'amorçage $\bar{\delta} = f(Ve)$.

On en déduit les deux lois suivantes :

« Dans une enceinte donnée et à fréquence constante, la décharge ne peut s'amorcer que si l'amplitude du champ haute fréquence est comprise entre deux limites $E_1$ et $E_2$. »

« Dans une enceinte donnée, les quantités $E_1$ et $E_2$ varient proportionnellement à la fréquence. »

L'expression mathématique de ces lois prend la forme :

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= 2{,}12\ \ 10^{-7}F\left[\frac{1{,}5Ve_1 - V_0}{1 + \varepsilon m}\right]^{1/2} \\ E_2 &= 2{,}12\ \ 10^{-7}F\left[\frac{1{,}5V_{e2} - V_0}{1 + \varepsilon m}\right]^{1/2} \\ E_1 &\leqslant E \leqslant E_2 \end{aligned}\right\} \qquad 5.16$$

Les expériences de Hatch et Williams, que nous exposerons au prochain chapitre, ont mis en évidence l'existence de deux valeurs limites $E_1$ et $E_2$.

Il peut sembler étonnant que nous n'ayons pas introduit la valeur limite $E_2$ dans le cas des libres parcours moyens faibles, mais contrairement au cas des libres parcours moyens élevés, son existence n'a pas encore été signalée comme résultat d'expérience.

Enfin, nous tenons à revenir sur l'hypothèse d'une distribution maxwellienne. Nous ne sommes pas en mesure d'en donner une démonstration rigoureuse, car on conçoit que la recherche de la fonction de distribution d'électrons soumis uniquement à des chocs contre des parois, avec émission secondaire, soit encore plus complexe que la recherche de la fonction de distribution d'électrons au sein d'un gaz. Par contre, il y a tout lieu de penser que la répartition des vitesses a, sinon la forme exacte, du moins l'allure d'une répartition gaussienne. Il était alors indiqué de développer la théorie avec cette hypothèse et, comme l'accord avec l'expérience était satisfaisant, il devenait possible d'adopter cette hypothèse.

**Limite de validité de la théorie.** — Celle-ci repose sur la formule 5.5, exprimant l'accroissement moyen d'énergie cinétique d'un électron secondaire entre l'instant $t_1$ où il a quitté la paroi avec l'énergie $V_0$ et l'instant $t_1 + \tau$ auquel il effectue une nouvelle collision. Si nous prenons la valeur moyenne de cet accroissement lorsque $t_1$ varie de O à $T_0$, nous obtenons d'abord :

$$\overline{\Delta W}(\tau) = \Delta V(1 - \cos \omega\tau) \qquad 5.17$$

puis, prenant la valeur moyenne de $\overline{\Delta W}(\tau)$ lorsque $\tau$ varie entre $nT_0$ et $(n + 1)T_0$ ($n$ entier), nous obtenons la formule 5.5 :

$$\overline{\Delta W} = \Delta V = 0,221 \quad 10^{14} \frac{E^2}{F^2}. \qquad 5.5$$

Nous admettons alors que $t$ se situe à un instant quelconque compris entre la $n^{ième}$ et $(n + 1)^{ième}$ période. Or, que savons-nous du temps $t$ ? L'électron secondaire émis à l'instant $t_1$ effectue entre les instants $t_1$ et $t_1 + \tau$ un parcours $l(\tau)$ qui dépend surtout des dimensions du tube et de l'orientation de sa vitesse initiale, puisque son énergie initiale est à peu près constante. $\tau$ varie autour d'une valeur moyenne $\bar{\tau}$ qui, pour un tube cylindrique de longueur L, est approximativement donnée par une formule du type :

$$\bar{\tau} = \frac{KL}{\sqrt{V_0}}. \qquad 5.18$$

Lorsque $\tau$ est supérieur à T, il est raisonnable d'admettre que $\tau$ se situe à un instant quelconque dans l'intervalle $nT_0, (n + 1)T_0$ et la formule 5.5 est valable.

Par contre, lorsque $\bar{\tau}$ est notablement inférieur à $T_0$, il devient inexact de prendre la valeur moyenne sur une période de $\Delta W(\tau)$. De plus, lorsque $\bar{\tau}$ est très petit devant $T_0$, $\Delta W(\tau)$ devient très faible. Les électrons n'acquièrent de l'énergie entre deux collisions que pour des valeurs énormes de $\Delta V$, c'est-à-dire de l'amplitude E du champ. L'amorçage de la décharge devient quasi impossible. Nous traduisons mathématiquement ceci en écrivant :

$$\tau = \alpha T \qquad \alpha \leqslant 1 \qquad 5.19$$

soit encore :

$$\frac{KL}{\sqrt{V_0}} = \alpha T \qquad LF = \frac{\alpha\sqrt{V_0}}{K}, \qquad 5.20$$

$\alpha$, K et $V_0$ dépendant de la nature des parois et des dimensions du tube.

L'égalité 5.20 définit une certaine fréquence, que nous appellerons

fréquence de coupure ou de Cutt-off $F_c$. Désignant par $\lambda_c$, la longueur d'onde correspondant à $Fc$, nous obtenons :

$$\lambda_c = K' \frac{L}{\sqrt{V_0}} . \qquad 5.21$$

On voit que toutes choses égales d'ailleurs, la longueur d'onde de coupure est proportionnelle à la longueur du tube.

L'expérience est en plein accord avec ce résultat théorique qu'on peut ainsi résumer.

*Le potentiel d'amorçage d'une décharge haute fréquence croît très brusquement lorsque la longueur d'onde devient supérieure à une certaine valeur $\lambda_c$ qui dépend des dimensions du tube.*

## CHAPITRE VI

### Comparaison des résultats théoriques et des résultats expérimentaux.

**Introduction.** — Nous allons maintenant confronter la théorie et l'expérience en distinguant, bien entendu, le cas des libres parcours moyens faibles et celui des libres parcours moyens élevés. Mais avant d'entreprendre deux études bien distinctes, nous tenons à signaler que la notion de fréquence de coupure $F_c$, introduite au chapitre précédent, s'étend également au cas des libres parcours moyens faibles. Il existe donc toujours une fréquence, au-dessous de laquelle l'amplitude du champ nécessaire à l'amorçage devient très élevée. La figure 15 montre combien la transition est brutale entre les conditions d'amorçage pour les fréquences supérieures à $F_c$ et les conditions d'amorçage pour les fréquences inférieures à $F_c$. Nous avons expliqué ce phénomène dans le cas des libres parcours moyens élevés, en comparant l'intervalle de temps $\overline{\tau}$ qui sépare en moyenne deux collisions contre les parois et la période $T_0$ du champ haute fréquence et nous

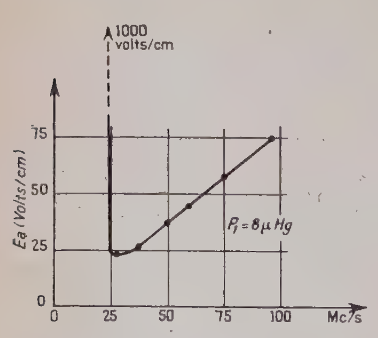



Fig. 15. — Variation du champ à l'amorçage avec la fréquence dans l'hydrogène. Courbes $Ea = f(F)$.

avons montré que la théorie faite n'était plus valable que lorsque $T_0$ devenait beaucoup plus grand que $\overline{\tau}$. Il est beaucoup plus difficile d'expliquer la présence d'une longueur d'onde de coupure $\lambda_c$ dans le cas des libres parcours moyens faibles et le fait que celle-ci soit encore proportionnelle à la longueur du tube, alors que la distribution des vitesses des électrons se calcule en ne tenant compte que des chocs électrons-molécules.

Certes, lorsque la fréquence diminue le temps $\tau'$, qui sépare deux de ces collisions, peut devenir très inférieur à la période $T_0$, si bien que l'accroissement d'énergie cinétique correspondant devient très faible, mais dans ces conditions, la longueur d'onde de coupure $\lambda_c$ devrait, toutes choses égales d'ailleurs, diminuer lorsque la pression $P_1$ augmente, puisque $\tau'$ est inversement proportionnelle à $P_1$. Or l'expérience fournit un résultat contraire. On peut essayer de lever cette difficulté, en supposant que si le milieu était indéfini, il n'y aurait pas de longueur d'onde de coupure. En effet, lorsque la pression augmenterait l'accroissement d'énergie cinétique entre deux chocs serait plus faible mais, en revanche, le nombre de ceux-ci, par unité de temps, augmenterait.

Il y aurait ainsi une espèce de compensation. Par contre, dans un tube de dimensions finies, le nombre de chocs que doit faire un électron pour acquérir une énergie cinétique suffisante en moyenne pour provoquer l'amorçage de la décharge, est limité par la probabilité que possède cet électron d'effectuer des chocs contre les parois, alors que sa vitesse est encore faible et qu'en conséquence, le rendement d'émission secondaire correspondant est peu élevé, ce qui signifie que l'électron a beaucoup de chances d'être absorbé. En particulier, si un électron secondaire vrai, émis à faible vitesse, doit effectuer, vu la petitesse du rapport $\frac{\tau'}{T_0}$ un grand nombre de collisions avec les molécules pour acquérir une énergie suffisante pour que son rendement d'émission secondaire soit supérieur à l'unité, cet électron risque précisément de frapper les parois assez rapidement, alors même que son énergie cinétique est encore trop faible pour qu'il ait des chances de ne pas être absorbé. On conçoit donc que, toutes choses égales d'ailleurs, la longueur d'onde de coupure augmente avec les dimensions du tube et avec la pression, puisque, dans ces conditions, la probabilité d'un choc contre les parois diminue également. Précisons que dans bien des cas, la fréquence de coupure est voisine de 20 Mc/s.

Toujours à propos des fréquences, nous avons constaté que la plupart des expériences avaient été effectuées sur des fréquences inférieures à 100 Mc/s.

Comme d'autre part, pour des pressions supérieures à 50 μ Hg, les phénomènes d'ionisation commencent à jouer un rôle important et que pour cette raison l'étude de la décharge au delà de 50 μ Hg sort du cadre

du présent travail, nous restreindrons la comparaison que nous nou proposons de faire entre la théorie et l'expérience au domaine suivant

$$P_1 \leqslant 50\ \mu\mathrm{Hg} \qquad 20\ \mathrm{Mc/s} \leqslant F \leqslant 100\ \mathrm{Mc/s}.$$

Signalons, toutefois, que les résultats qualificatifs de Robinson (32) obtenus sur 600 Mc/s semblent tout à fait identiques à ceux obtenu entre 20 et 100 Mc/s.

La confrontation entre la théorie et l'expérience se fait, bien entendu à l'aide des courbes $Va = f(F)$ et $Ea = f(F)$ à pression constante e $Va = f(P_1)$ et $Ea = f(P_1)$ à fréquence constante. La théorie fourni l'amplitude du champ à l'amorçage que nous avons désignée par $Ea_T$ tandis que la plupart des expérimentateurs mesurent l'amplitude $Va$ d la tension à l'amorçage. En conséquence, nous procéderons de la manièr suivante. Lorsque les expérimentateurs signalent que la forme du tub et la disposition des électrodes permettent de considérer le champ comm uniforme, nous adopterons comme valeur expérimentale de l'ampli tude $Ea$ de ce dernier le quotient de $Va$ par l'écartement des élec trodes L :

$$Va = LEa. \qquad 6.1$$

Nous pourrons, dans ces conditions, procéder à une comparaiso rigoureuse entre la théorie et l'expérience, puisque nous confronteron $Ea_T$ et $Ea$.

Par contre, lorsque nous ne pourrons pas connaître la valeur exact de $Ea$ ou lorsque nous ne pourrons connaître $Ea_T$ qu'à une constant de proportionnalité près, nous comparerons $Va$ avec une valeur théo rique $V_T$ de la tension d'amorçage déduite de $Ea_T$ par une relation d type :

$$Va_T = KEa_T, \qquad 6.1$$

K étant une constante qu'on choisira, de manière à faire coïncider a moins un point de la courbe théorique avec un point de la courbe expéri mentale.

**Libres parcours moyens faibles. Courbes** $Va = f(P_1)$. — Sur l figure 16 sont représentées en traits pleins, trois courbes $Va = f(P_1$ correspondant aux fréquences 25, 42,8, 70,6 Mc/s (Chenot 7). Les tube sont remplis d'hydrogène et ont pour longueur 6,1 cm dans les deu premiers cas et 10 cm dans le troisième. La pression ne dépasse pas l valeur 50 $\mu$Hg. En pointillé, figurent les courbes théoriques, obtenue à partir de la formule 4.14 :

$$Ea_T = 2\pi F V e_1 \sqrt{\left[\frac{6\rho}{\lambda}\right]\left[1 + \frac{N_1^2\lambda^2}{4\pi^2F^2}\right]}. \qquad 4.1$$

Comme on ignore la valeur de $Ve_1$ qui dépend de la nature du verre utilisé, nous écrirons :

$$\left. \begin{aligned} Va_T &= K_1 F \sqrt{1 + \frac{0{,}19 P_1^2}{F^2}} \\ &\sim K_1 F \text{ pour } \frac{P_1}{F} \ll 1 \end{aligned} \right\} \qquad 6.2$$

$P_1$ étant exprimé en $\mu$ Hg, F en Mc/s, $Va_T$ en volts et $K_1$ étant une constante arbitraire.

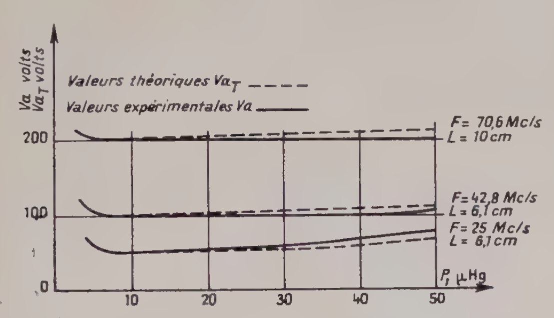



Fig. 16. — Variations de la tension d'amorçage en fonction de la pression dans l'hydrogène. Courbes $Va = f(P_1)$ à F constant.

On voit que pour des valeurs suffisamment élevées de la fréquence F, $Va_T$ est indépendant de la pression. On constate que ce résultat théorique est bien confirmé par l'expérience.

La figure 17 représente la courbe $Va = f(P_1)$ pour une fréquence de 96,5 Mc/s, la pression variant de 5 à 20 $\mu$ Hg. Ces courbes ont été obtenues lors de nos expériences sur les sources de protons (Voir chap. VIII). L'indépendance de $Va$, vis-à-vis de la pression, est encore constatée.

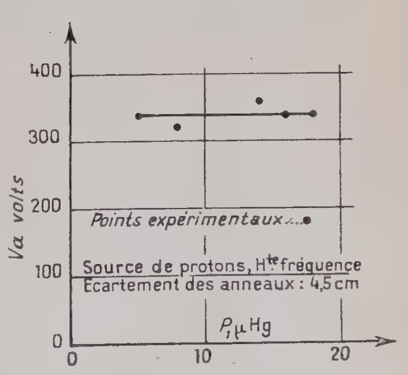



Fig. 17. — Variations de la tension d'amorçage avec la pression dans une source de protons HF. Courbe $Va = f(P_1)$.

Il est maintenant nécessaire de donner l'ordre de grandeur des libres parcours moyens des électrons secondaires vrais, émis à faible vitesse, soit d'après 5.1, 0,86 cm pour une pression de 50 $\mu$ Hg et 4,3 cm pour une pression de 10 $\mu$ Hg. Ces libres parcours

sont donc inférieurs aux dimensions du tube (sauf vis-à-vis du diam
tre aux environs de 10 $\mu$ Hg) et l'emploi de la formule 4.14 est justifi

**Libres parcours moyens faibles. Courbes** $Ea = f(F)$. — La fo
mule 4.14 s'écrit encore :

$$Ea_T = 15{,}4\, Ve_1 F \sqrt{\left[\frac{\rho}{\lambda}\right]\left[1 + \frac{0{,}19 P_1^2}{F^2}\right]}. \qquad 6.$$

$Ea_T$ : champ à l'amorçage en volts/cm,
$Ve_1$ : constante liée à la nature des parois (en volts),
F : fréquence en Mc/s,
$\lambda_1$, $\rho$ : constantes moléculaires,
$P_1$ : pression en $\mu$ Hg.

***Cas de l'argon dans une enveloppe de pyrex.*** — Hale (33) a mesu
les potentiels d'amorçage dans l'argon, à la pression de 30 $\mu$ Hg et po
les fréquences allant de 10 à 50 Mc/s. Le tube est en pyrex, substan
pour laquelle nous connaissons la valeur de $Ve_1$ soit 16.8 volts. Le
électrodes sont collées sur les parois extérieures du tube et distant
de 5 cm. $\lambda$ et $\rho$ valent respectivement 7,8 $10^{-8}$ cm³/sec et 1.35 $10^{-24}$ cm/se
On peut donc calculer $Ea_T$ à l'aide de la formule 6.3, ce qui donne, e
exprimant le champ en volts/cm et la fréquence en Mc/s :

$$Ea_T = 1{,}06 F \sqrt{1 + \frac{171}{F^2}}. \qquad 6.$$

Sur la figure 18, on a tracé en pointillé la courbe $Ea_T = f(F)$ et, e
traits pleins, la courbe $Ea = f(F$
les valeurs de $Ea$ étant déduit
des valeurs expérimentales de
tension d'amorçage $Va$ a
moyen de la relation :

$$Va = 5Ea$$

puisque l'écartement des électr
des est de 5 cm.

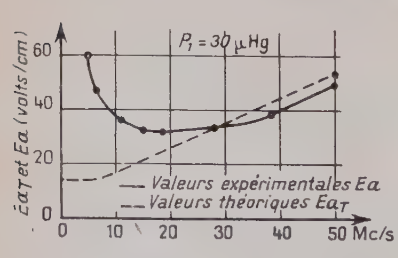



Fig. 18. — Variations de la tension d'amorçage avec la fréquence dans l'argon. Courbes $Ea_T = f(F)$ et $Ea(F)$.

On voit que l'accord entre l
théorie et l'expérience est satis
faisant pour les fréquences supé
rieures à 20 Mc/s. Au-dessous d
cette valeur, apparaît le phéno
mène de coupure. On remarquera également que pour des fréquence
très élevées les courbes deviennent pratiquement des droites. Le
valeurs théoriques sont alors de 10 p. 100 supérieures aux valeur
expérimentales ce qui peut s'expliquer ainsi, la théorie ne tient compt

que d'une seule source de multiplication des électrons à savoir l'émission secondaire des parois alors qu'il subsiste toujours une légère ionisation qui tend à favoriser l'amorçage, d'où un faible écart entre $Ea_T$ et $Ea$.

***Cas de l'hydrogène dans un tube de pyrex.*** — Gill et von Engel (8) ont mesuré les valeurs de $Ea$ dans l'hydrogène. Le tube est en pyrex et a 6,6 cm de long pour 3,3 cm de diamètre. La pression est de 8 μ Hg, ce qui représente l'extrémité de la zone des libres parcours moyens faibles. On peut cependant adopter leurs résultats pour l'ensemble de cette zone puisque nous venons de constater que la tension d'amorçage était quasi indépendante de la pression de 8 à 50 μ Hg. Dans la formule 6.3, on fait :

$$P_1 = 8\,\mu\text{Hg} \qquad \lambda \doteq 7{,}7\ 10^{-8}\ \text{cm}^3/\text{sec} \qquad \rho = 0{,}81\ 10^{-24}\ \text{cm/sec}$$
$$Ve_1 = 16{,}7\ \text{volts}.$$

Il vient, en exprimant F en Mc/s :

$$Ea_T = 0{,}84F\sqrt{1 + \frac{12}{F^2}}. \qquad 6.5$$

Sur la figure 19 la courbe en pointillé représente les valeurs théoriques déduites de 6 5 et la courbe en traits pleins les valeurs expérimentales. L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant dès que la fréquence dépasse 30 Mc/s. A 24 Mc/s se produit le phénomène de coupure.

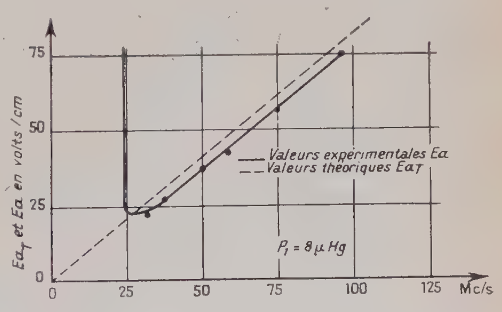



Fig. 19. — Variations du champ à l'amorçage avec la fréquence dans l'hydrogène. Courbes $Ea = f(F)$ et $Ea_T = f(F)$.

Ajoutons que la valeur de $Ea$ pour 96,5 Mc/s a été obtenue lors de nos expériences sur les sources de protons du type haute fréquence.

***Influence de la nature du gaz.*** — Gutton (34) a mesuré les tensions d'amorçage dans l'hydrogène et dans l'oxygène, sous la même pression et en utilisant des tubes identiques. La tension d'amorçage est plus élevée avec l'oxygène qu'avec l'hydrogène. A 100 Mc/s par exemple, la différence est de 30 volts, les tensions étant de l'ordre de 400 volts. Il est malheureusement impossible de confronter complètement les résul-

tats observés avec les résultats théoriques, car on ignore les caractéristiques du verre utilisé, du point de vue émission secondaire. On peut cependant constater que la forme des courbes $Va = f(F)$ est la même que sur la figure 19.

***Libres parcours moyens élevés.*** — La théorie que nous avons faite pour le cas des libres parcours moyens élevés, conduit à des conditions d'amorçage indépendantes de la nature du gaz. Or, l'expérience confirme parfaitement cette prévision. Ainsi Gill et von Engel trouvent des tensions d'amorçage identiques lorsqu'ils enferment dans des tubes identiques et à la pression de 1 μ Hg les quatre gaz suivants : hydrogène, hélium, air et vapeur de mercure.

Le phénomène de coupure est aussi absolument général et lié aux dimensions du tube utilisé.

***Cas d'un tube de pyrex.*** — La figure 20 représente la courbe $Ea = f(F)$ obtenue par ces auteurs, à la pression de 1 μ Hg dans un tube de 6 cm

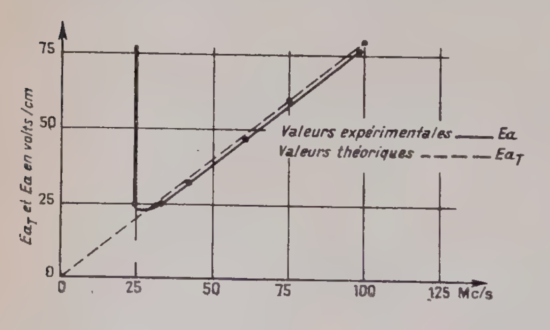



Fig. 20. — Variations du champ à l'amorçage en fonction de la fréquence aux pressions très basses (Tube de pyrex longueur 6 cm, diamètre 3 cm, libre parcours moyen des électrons, très supérieur aux dimensions du tube). Courbes $Ea = f(F)$ et $Ea_T = f(F)$

de long et de 3 cm de diamètre. La courbe en pointillé est la courbe théorique obtenue à l'aide de la formule 5.16 :

$$E_1 = 2{,}12 \ 10^{-7}F \left[\frac{1{,}5Ve_1 - V_0}{1 + \varepsilon m}\right]^{1/2}. \qquad 5.16$$

En faisant :

$$Ve_1 = 16{,}7 \text{ volts} \qquad V_0 = 4 \text{ volts} \qquad \varepsilon_m = 1/2$$

il vient :

$$E_1 = 0{,}796F,$$

F étant exprimé en Mc/s et $E_1$ en V/cm.

L'accord avec la théorie est excellent sauf pour les plus faibles valeurs de la fréquence pour lesquelles apparaît le phénomène de coupure.

***Expériences de Gutton.*** — Le caractère de proportionnalité entre le champ à l'amorçage et la fréquence est encore mis en évidence de façon très nette dans les expériences de Gutton (34). La figure 21 représente

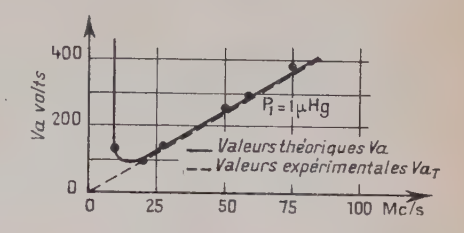



Fig. 21. — Variations de la tension à l'amorçage en fonction de la fréquence. Courbes $Va = f(F)$ et $Va_T = f(F)$. Longueur du tube : 10 cm, diamètre 3 cm, nature du verre non spécifiée.

les variations de la tension d'amorçage dans un tube de 10 cm de longueur et de 3 cm de diamètre, rempli d'hydrogène à la pression de 1 μ Hg. Comme la nature du verre n'est pas spécifiée, la courbe théorique est obtenue à l'aide d'une formule du type :

$$Va_T = K_2 F. \tag{6.6}$$

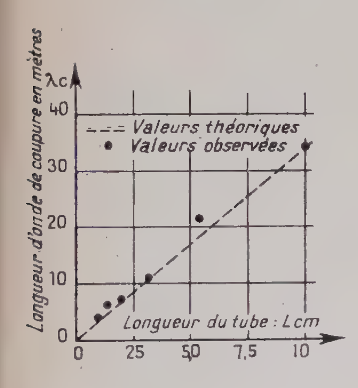



Fig. 22. — Variations de la longueur d'onde de coupure en fonction de la distance des électrodes. Courbe $\lambda c = f(L)$.

***Longueurs d'onde de coupure.*** — La formule 5.21 montre que la longueur d'onde de coupure $\lambda c$ doit être proportionnelle à la longueur du tube utilisé, ce qui est effectivement confirmé par l'expérience. Sur la figure 22, on a porté en abscisse la distance entre les électrodes (qui se confond avec la longueur du tube, lorsque ces dernières sont placées aux extrémités) et en ordonnée la longueur d'onde de coupure. Les points représentant les résultats des mesures de Gutton (34), Gill et von Engel (8), Hatch et Williams (35) viennent se placer sur une droite ainsi que le laissait prévoir la formule théorique 5.21.

**Phénomène de la double condition d'amorçage.** — Nous savons que la décharge s'amorce dès que le rendement moyen d'émission secondaire $\bar{\bar{\delta}}$ devient supérieur à l'unité. Or, nous avons vu au paragraphe 4 du chapitre précédent, que ceci n'avait lieu que lorsque la température des électrons $Ve$ était comprise entre deux limites $Ve_1$

et $Ve_2$. On en déduit que la valeur de l'amplitude du champ à l'amorçage doit également être comprise entre deux limites $E_1$ et $E_2$ (formule 5.16) et qu'à la condition habituelle d'amorçage $E > E_1$, il faut substituer la double condition :

$$E_1 < E < E_2. \quad 6.7$$

Pour une valeur trop élevée du champ, la décharge ne peut s'amorcer. Le phénomène, ainsi prévu par la théorie, a été mis en évidence expérimentalement par Hatch et Williams (35). Le dispositif utilisé par ces derniers est un peu différent du dispositif habituel, dans lequel les électrodes sont collées à l'extérieur du tube de verre.

Hatch et Williams (fig. 23) placent deux électrodes de 7,5 cm de dia-

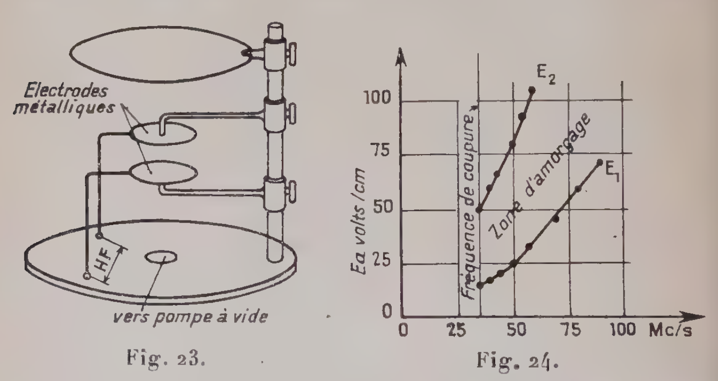



Fig. 23.

Fig. 24.

Fig. 23. — Dispositif d'Hatch et Williams, pour l'étude de la décharge haute fréquence aux très basses pressions [$< 1\ \mu$ Hg]. Electrodes en aluminium.

Fig. 24. — Phénomène de la double condition d'amorçage. Courbes $E_1 = f(F)$, $E_2 = f(F)$.

mètre à l'intérieur d'un tube de verre de 20 cm de diamètre. L'écartement des électrodes est de 3 cm, le gaz utilisé est de l'oxygène et la pression est inférieure à 1 $\mu$ Hg. Lorsque la tension haute fréquence est appliquée progressivement à partir de zéro, la décharge s'amorce pour une certaine valeur de la tension à laquelle correspond une certaine valeur $E_1$ du champ. Par contre, lorsqu'une tension haute fréquence très élevée, est appliquée brutalement, la décharge ne s'amorce plus mais si cette tension est lentement réduite, la décharge réapparaît pour une valeur de la tension $V_2$ supérieure à $V_1$. On en déduit la valeur $E_2$ du champ. La figure 24 illustre clairement le phénomène. Elle met en évidence l'existence d'une zone d'amorçage limitée par les courbes $E_1 = f(F)$ et $E_2 = f(F)$ d'une part et par la droite $F = Fc$ d'autre part. Le calcul théorique des courbes de la figure 24 serait très

complexe car, étant donné la forme du dispositif, les électrons peuvent s'échapper latéralement de l'espace compris entre les électrodes ce qui complique énormément l'étude de l'évolution de la densité électronique.

**Preuve directe du rôle de l'émission secondaire.** — Celle-ci a été donnée par Gill et von Engel, utilisant dans des conditions identiques deux tubes qui ne différaient que par la nature du verre. Les courbes E$a = f$(F) ont le même aspect mais la tension d'amorçage est plus faible pour celui qui possède le plus fort rendement d'émission secondaire (fig. 25).

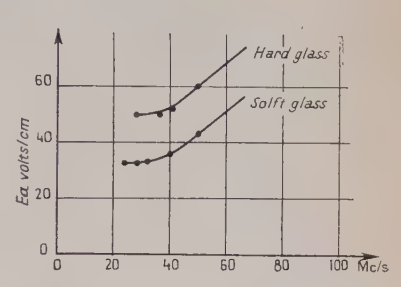



Fig. 25. — Preuve directe du rôle de l'émission secondaire des parois. Courbes E$a = f$(F).

La présente thèse comportait également une partie expérimentale. Celle-ci fera prochainement l'objet d'un article dans ce même périodique.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Brode (14). — *Phys. Rev.*, 1925, **25**, 636.
Brown, S. C. et MacDonald, A. D. (4). — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1629.
Bruining (27). — *Physica*, 1938, **5**, 17.
Bruining et de Boer (16). — *Physica*, 1938, **5**, 17.
Bruining et de Boer (17). — *Physica*, 1939, **6**, 834.
Chapman et Cowling (10). — *The math. theory of non uniform gases.*
Chénot, M. (7). — *Ann. Phys. Paris*, 1948, **3**, 277.
Donald, A. D. Mac et Brown, S. C. (5). — *Phys. Rev.*, 1949, **73**, 1634.
Enskog. — *Svensk Vet. Akad.*, 1921, **16**, 1.
Farnsworth. — *Phys. Rev.*, 1922, **20**, 358.
Farnsworth. — *Phys. Rev.*, 1925, **25**, 41.
Geyer. — *Ann. der Physik.*, 1942, **42**, 41.
Gill et von Engel. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **192** A, 446.
Gimpel et Richardson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1943, **182** A, 17.
Gutton. — *Ann. Phys.*, Paris, 1930, **13**, 62.
Hale. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1048.
Hatch et Williams. — *Jour. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 417.
Herlin, M. A. et Brown, S. C. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 291.
Herlin, M. A. et Brown, S. C. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 910.
Herlin, M. A. et Brown, S. C. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1650.
Johnson. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1058.

KAY, MAC (26). — *Adv. in Elec.*, 1948, 66.
KIHARA TARO (6). — *Rev. Mod. Phys.*, 1952, **24**, 45.
KOLLATH (24). — *Phys. Zeits.*, 1937, **38**, 202.
KOLLATH (28). — *Ann. der Physik*, 1948, **39**, 19.
LOEB (15). — *Fondamental process of elect. discharges in gases.*
MARGUENAU (9). — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 297.
MARTIN et HEADRICH (20). — *Jour. App. Phys.*, 1939, **10**, 116.
MUELLER (23). — *Jour. App. Phys.*, 1945, **16**, 53.
NELSON (21). — *Jour. App. Phys.*, 1938, **9**, 592.
RAMSAUER. — *Ann. der Physik*, 1921, **64**, 513.
ROBINSON. — *Rev. Sci. Inst.*, 1950, **21**, 617.
RUDBERG. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 138.
SALOW. — *Zeits. für tech. Phys.*, 1940, **21**, 8.
THOMAS. — *Le vide*, 1953, **48**, 1407.
TOWSEND et BAILEY. — *Phil. Mag.*, 1923, **44**, 1033.

---

# RECHERCHES SUR LE SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN DE L'EAU DANS DES CRISTAUX HYDRATÉS

Par Mme Annette WEIL-MARCHAND

## INTRODUCTION

Cette étude du spectre de diffusion Raman de cristaux hydratés a été entreprise afin de déterminer l'orientation des molécules d'eau dans la maille cristalline et de préciser, si possible, les déformations que ces molécules subissent, du fait de leur entourage.

Les premières études sur le spectre Raman de l'eau de cristallisation ont été faites sur des cristaux en poudre (26) (43) (49), ce qui excluait les mesures de polarisation. On n'a donc pu tirer de conclusion nette de ces études sommaires. C'est en effet l'anisotropie de la diffusion, résultant de l'arrangement régulier des molécules dans la maille cristalline, qui peut donner les renseignements les plus importants.

Au moment où nous avons entrepris ce travail, une dizaine de monocristaux hydratés (9) (14) (37) (38) (40) (50) avaient fait l'objet d'une étude soignée.

S'il est vrai que l'intérêt de la diffusion par des monocristaux est d'apporter certaines précisions sur la structure cristalline, l'effet Raman, à lui seul, ne saurait permettre de déterminer complètement cette structure.

C'est toujours la diffraction des rayons X qui constitue la base d'une telle étude ; mais les rayons X permettent seulement d'atteindre avec précision la position des atomes lourds et ne peuvent que dans de très rares cas localiser les atomes d'hydrogène. Alors intervient l'effet Raman, grâce auquel l'orientation des liaisons OH d'une molécule d'eau peut être déterminée quand on connaît la position des atomes d'oxygène.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenues le 4 décembre 1956.

# CHAPITRE PREMIER

## Techniques expérimentales.

**Préparation des cristaux.** — L'étude du spectre de diffusion d cristaux, pour être complète, doit porter sur des monocristaux aus transparents que possible. Nous avons préparé nous-mêmes les mon cristaux par évaporation de solu tions saturées à 18° C. Il était, d plus, nécessaire que ces cristau soient assez volumineux pour qu'o puisse les tailler en des parallél pipèdes rectangles dont les arêt OX, OY, OZ sont parallèles au axes principaux de l'ellipsoïde d indices.

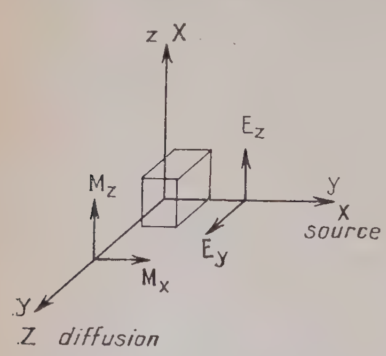



Fig. 1. — Observation du spectre de diffusion d'un monocristal.

On peut ainsi donner aux cri taux, dans le montage d'étude d l'effet Raman, les six orientation possibles qui correspondent au positions relatives du trièdre cri tallin OXYZ par rapport au trièd $Oxyz$ du montage (fig. 1).

Nous désignerons, en effet, par $Ox$, la direction moyenne de lumière incidente, par $Oy$, celle de la lumière diffusée. La direction O complète avec les deux précédentes un trièdre trirectangle.

**Montage optique.** — Nous avons utilisé le montage habituel tran versal pour la recherche des raies Raman et l'étude de leur polaris tion ; ce montage, qui a été souvent décrit (10), comprend un prism de Wollaston et *le spectrographe à grande luminosité de Coja Huet* à deux prismes de flint, d'ouverture F/1,9. La dispersion est 20 à 36 Å/mm dans l'intervalle 4 100-4 700 Å.

Malgré cette grande luminosité, la durée d'exposition pouvait vari de quelques heures à une huitaine de jours suivant le pouvoir diffusa du cristal, ses dimensions et les filtres interposés sur le faisce lumineux.

**Filtres et polaroïds.** — 1) Les raies excitatrices étaient les raies mercure 4 358 Å et 4 047 Å, dont la différence en nombre d'ondes à 767 cm$^{-1}$.

Comme les raies de l'eau se trouvent vers 1 600 $cm^{-1}$ d'une part, et entre 2 900 et 3 600 $cm^{-1}$ d'autre part, il pouvait y avoir au même endroit sur la plaque deux raies voisines ou confondues provenant des deux excitations différentes (1 600 + 1 767 = 3 367 $cm^{-1}$). Il était donc nécessaire de répéter deux fois chaque expérience en supprimant soit les raies 4 358 Å, soit 4 047 Å ; dans le premier cas, on plaçait, sur le faisceau incident, une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone, sous une épaisseur de 1 cm, à une concentration allant de 2 p. 1 000 à 7 p. 1 000 ; dans le deuxième cas, une solution de nitrobenzène dans l'alcool à 6 p. 100, sous une épaisseur de 1 cm.

2) Afin de déterminer plus aisément le type de symétrie des raies ainsi que les coefficients d'intensité, nous avons fait la plupart de nos spectres en polarisant la lumière incidente verticalement ou horizontalement. On obtient ainsi des spectres dans lesquels se trouvent toutes les données expérimentales : fréquences ($Dn$, en $cm^{-1}$), facteur de dépolarisation $\rho$, type de symétrie d'après Placzek et intensités relatives des différentes raies (36).

Or, à chaque raie Raman correspond un « tenseur de polarisabilité dérivé » [T] comportant six coefficients $\varepsilon_{IJ}$ qui, dans les conditions d'étude dont nous avons parlé, seront rapportés aux axes OX, OY, OZ du cristal ($I_{IJ} = \varepsilon^2_{IJ}$).

La connaissance de ces six éléments est indispensable pour déterminer l'orientation d'une molécule d'eau dans un cristal hydraté.

**Détermination des intensités.** — Nous avons déterminé les intensités relatives des différentes raies du spectre, en photographiant sur la même plaque des spectres continus d'intensités décroissantes, obtenus par application de la loi de Malus.

Le noircissement des spectres Raman a été mesuré au microphotomètre de Chalonge.

**Dispositif permettant d'opérer à différentes températures.** — Le dispositif de refroidissement par de l'air liquide que nous avons employé est analogue à celui que Bouttier (5) avait imaginé pour étudier la diffusion des liquides et des poudres cristallines. Nous avons, avec l'aide de M. Kara, modifié son appareil de façon à permettre l'étude de monocristaux. Le principe est le suivant : le cristal à étudier est placé à l'intérieur d'une chambre froide. Les frigories nécessaires au maintien de la basse température désirée sont fournies par l'ébullition de très faibles quantités d'air liquide admises dans la chambre froide par aspiration. Etant donnée la longue durée des poses, il est nécessaire que le dispositif de régulation de la température soit automatique. La commande de l'admission d'air liquide est effectuée grâce à une chambre manométrique aménagée dans le bloc refroidisseur lui-

même. La dilatation de l'air de cette chambre agit directement sur un manomètre à mercure à contact, qui, lui-même, commande l'action d'un relais mettant en fonctionnement la pompe aspirante [1].

## CHAPITRE II

## Applications des données générales sur l'effet Raman à l'étude des cristaux hydratés.

### Spectres de vibration.

1° ***Spectre de vibration de la molécule d'eau à l'état libre :*** ce spectre dérive de trois oscillations fondamentales (25) ; elles sont toutes théori-

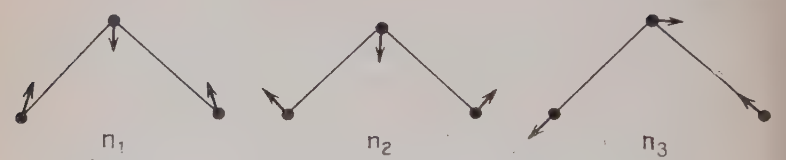



Fig. 2. — Vibrations fondamentales de la molécule d'eau.

quement actives dans la diffusion et l'absorption de la lumière (fig. 2).

Pratiquement, on observe pour la vapeur d'eau :

a) *en absorption,* deux vibrations totalement symétriques par rapport à l'axe binaire de la molécule et une vibration antisymétrique par rapport à cet axe. Les deux premières ont pour fréquences : $n_1 = 3\,650$ cm$^{-1}$ et $n_2 = 1\,595$ cm$^1$. La troisième $n_3 = 3\,750$ cm$^{-1}$ ;

b) *en diffusion*, une seule vibration totalement symétrique par rapport à l'axe binaire de fréquence $n_1 = 3\,654$ cm$^{-1}$.

La figure 2 montre que les deux fréquences $n_1$ et $n_3$ correspondent sensiblement aux vibrations de valence de la molécule d'eau alors que $n_2$ correspond à une vibration de déformation.

2° ***Spectre Raman d'un cristal hydraté :*** on trouve, en général, dans un tel spectre :

a) *une ou plusieurs raies de fréquences voisines de 1 600 cm$^{-1}$*, attribuables aux vibrations de déformation $n_2$ de la molécule d'eau ;

(1) Pour la description de l'appareil, voir (6).

b) *des raies de fréquences* comprises entre 2 900 et 3 600 cm$^{-1}$ attribuables aux vibrations $n_1$ et $n_3$ de la molécule d'eau.

Par analogie avec le spectre de la molécule libre, nous attribuerons, en général, les raies de plus basses fréquences à la vibration symétrique $n_1$ et celles de plus hautes fréquences à la vibration antisymétrique $n_3$.

Si, dans la maille, il y a plusieurs molécules symétriques les unes des autres par rapport aux éléments de symétrie de celle-ci, elles constituent une famille et peuvent former un système d'oscillateurs couplés. Le moment résultant M diffusé par le cristal dépend des relations de phase qui existent entre les différentes vibrations fondamentales des molécules isolées que l'on doit regarder comme cohérentes (11).

On trouve, dans ce cas, presque toujours plusieurs raies de fréquences voisines qui proviennent d'une même vibration $n_1$, $n_2$ ou $n_3$. Aucune de ces vibrations n'étant dégénérée, les séparations de fréquences sont dues soit au couplage entre les différentes molécules d'une même famille, soit à la présence de plusieurs familles de molécules dans la maille.

## Tenseur de polarisabilité dérivé de la molécule d'eau.

1° ***Molécule d'eau à l'état libre***. — *a*) Supposons que la molécule d'eau garde les éléments de symétrie qu'elle possède à l'état de vapeur et rapportons-la à un trièdre d'axes O$u$, O$v$, O$w$ qui lui sont liés :

O$u$ est la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{HOH}$, O$v$ est la bissectrice extérieure de l'angle $\widehat{HOH}$, O$w$ complète avec les axes précédents un trièdre trirectangle direct.

Par rapport à ces axes et pour des raisons de symétrie, les vibrations symétriques $n_1$ et $n_2$ possèdent des tenseurs $[t_s]$ de polarisabilité dérivés de la forme :

$$[t_s] = \begin{vmatrix} \varepsilon_{uu} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{vv} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{ww} \end{vmatrix}$$

Les valeurs des coefficients $\varepsilon_{uu}$, $\varepsilon_{vv}$, $\varepsilon_{ww}$ sont différentes pour $n_1$ et $n_2$. Elles ne peuvent s'obtenir à partir des spectres de diffusion de la vapeur. Nous verrons plus loin comment on parvient cependant à les déterminer.

La vibration antisymétrique $n_3$ possède un tenseur $[t_a]$ de polarisabilité dérivé de la forme :

$$[t_a] = \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon_{uv} & 0 \\ \varepsilon_{uv} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

qui ne dépend que d'un seul coefficient.

*b*) Si la molécule d'eau perd les éléments de symétrie qu'elle po
sède à l'état de vapeur, il est probable que les deux hydroxyles ne so
pas équivalents. Les termes nuls des tenseurs ci-dessus ne le sont plu
Nous serons amenés à considérer, dans ce cas, les 2OH comme de
oscillateurs indépendants.

2° ***Molécule d'eau dans un cristal hydraté.*** — Pour chaque vibrati
fondamentale et après couplage, on peut rattacher le tenseur [T] d
cristal au tenseur [$t$] de la molécule d'eau par l'intermédiaire des co
nus directeurs : cos $uX$, cos $vX$, cos $uY$, etc., qui permettent de pass
des axes $Ouvw$ de la molécule aux axes OXYZ du cristal.

*a*) Si la symétrie propre de la molécule est la même que celle
la molécule libre, et s'il n'y a qu'une molécule d'eau dans la maille,
peut écrire les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé de cet
molécule dans le cristal sous la forme simple suivante :

1) *Pour les vibrations symétriques* $n_1$ *et* $n_2$ :

$$(I)\begin{cases} \varepsilon_{XX} = \varepsilon_{uu}\cos^2 uX + \varepsilon_{vv}\cos^2 vX + \varepsilon_{ww}\cos^2 wX, \\ \varepsilon_{YY} = \varepsilon_{uu}\cos^2 uY + \varepsilon_{vv}\cos^2 vY + \varepsilon_{ww}\cos^2 wY, \\ \varepsilon_{ZZ} = \varepsilon_{uu}\cos^2 uZ + \varepsilon_{vv}\cos^2 vZ + \varepsilon_{ww}\cos^2 wZ, \\ \varepsilon_{XY} = \varepsilon_{uu}\cos uX\cos uY + \varepsilon_{vv}\cos vX\cos vY + \varepsilon_{ww}\cos wX\cos wY, \\ \varepsilon_{YZ} = \varepsilon_{uu}\cos uY\cos uZ + \varepsilon_{vv}\cos vY\cos vZ + \varepsilon_{ww}\cos wY\cos wZ, \\ \varepsilon_{ZX} = \varepsilon_{uu}\cos uZ\cos uX + \varepsilon_{vv}\cos vZ\cos vX + \varepsilon_{ww}\cos wZ\cos wX ; \end{cases}$$

2) *Pour la vibration antisymétrique* $n_3$ :

$$(II)\begin{cases} \varepsilon_{XX} = 2\varepsilon_{uv}\cos uX\cos vX, \\ \varepsilon_{YY} = 2\varepsilon_{uv}\cos uY\cos vY, \\ \varepsilon_{ZZ} = 2\varepsilon_{uv}\cos uZ\cos vZ, \\ \varepsilon_{XY} = \varepsilon_{uv}(\cos uX\cos vY + \cos vX\cos uY), \\ \varepsilon_{YZ} = \varepsilon_{uv}(\cos uY\cos vZ + \cos vY\cos uZ), \\ \varepsilon_{ZX} = \varepsilon_{uv}(\cos uZ\cos vX + \cos vZ\cos uX). \end{cases}$$

Le problème se complique dès qu'il y a plusieurs molécules homol
gues dans la maille cristalline car il faut tenir compte du couplage (8
Si le couplage ne produit pas un écart de fréquences mesurable ent
les diverses vibrations qui en résultent, tout se passe comme si l
vibrations composantes étaient incohérentes ; les intensités diffusé
par toutes les molécules s'ajoutent simplement.

*b*) Si la symétrie propre de la molécule d'eau est inférieure à ce
de la molécule libre, nous avons vu que les tenseurs [$t$] contienne
des termes supplémentaires, ce qui change la forme des tenseurs [T
On doit considérer que les deux liaisons OH ne sont plus équivalent
C'est en général le cas lorsque les deux atomes d'hydrogène ne so

pas soumis aux mêmes influences de la part des atomes environnants.

Il est possible de calculer les coefficients $\varepsilon_{IJ}$ du tenseur [T] en considérant les deux hydroxyles comme deux oscillateurs indépendants mais, dans ces conditions, on ne peut plus partir du tenseur [$t$] de la molécule d'eau. On mène le calcul de la façon suivante :

1) *On détermine les cosinus directeurs* de chaque liaison OH par rapport au trièdre d'axes OXYZ du cristal.

2) *On calcule les coefficients* $\varepsilon_{XX}$, $\varepsilon_{YY}$, etc., du tenseur [T] en fonction de ces cosinus directeurs et des coefficients d'un tenseur [$t'$] lié à la liaison OH dont les termes sont, d'après Chapelle et Galy (13) :

$$[t'] = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

le coefficient $a$ correspond à la liaison OH ; il est supposé supérieur à $b$. Les valeurs de $a$ et de $b$ ne sont pas connues. Nous allons voir un peu plus loin comment on peut les déterminer.

3) La comparaison entre le tenseur calculé et le tenseur tiré du spectre Raman permet de décider si l'hypothèse envisagée est acceptable ou non.

**Relations entre les tenseurs [$t$] et [T].** — Il est possible de calculer les fréquences $n_1$ et $n_3$ en considérant deux oscillateurs harmoniques OH de fréquences $n_0 = 3\,700$ cm$^{-1}$ (16). Si l'on prend l'angle $\widehat{HOH}$ égal à 120°, on trouve les deux fréquences 3 650 et 3 750 cm$^{-1}$ comme résultant de la perturbation mutuelle des deux OH (12).

Partant de cette idée, Chapelle et Galy ont relié le tenseur [$t'$], défini dans le paragraphe précédent, au tenseur [$t$] de la façon suivante ; il suffit d'écrire dans les axes O$uvw$ le tenseur [$t'$] relatif aux liaisons OH. Si l'on pose l'angle $\widehat{HOH} = 2\alpha$, on trouve *pour l'oscillation symétrique* [S] :

$$\text{(III)} \qquad [S] = 2 \begin{vmatrix} a\cos^2\alpha + b\sin^2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & a\sin^2\alpha + b\cos^2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

*Pour l'oscillation antisymétrique* [A] :

$$\text{(IV)} \qquad [A] = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} (a - b)\sin 2\alpha.$$

Pour déterminer les valeurs de $a$ et $b$, ces auteurs ont utilisé les résultats obtenus dans l'étude du perchlorate de lithium trihydraté (14).

L'identification des calculs théoriques faits dans l'hypothèse des liaisons OH dirigées vers les atomes d'oxygène de $ClO_4$ les plus proches, avec les valeurs expérimentales des $\varepsilon_{IJ}$ de [T], conduit à :

$$2 \mid a + b \mid = 1{,}05 \qquad \text{et} \qquad 2b = 0{,}19.$$

Si $a$ et $b$ sont de même signe, $a = \pm 0{,}43$, $b = \pm 0{,}095$.
Si $a$ et $b$ sont de signe différent, $a = \pm 0{,}62$, $b = \pm 0{,}095$.

On peut alors calculer les valeurs de $\varepsilon_{uu}$, $\varepsilon_{vv}$, etc., pour différentes valeurs de l'angle $\widehat{HOH} = 2\alpha$.

**Applications à la détermination de l'orientation des molécules d'eau dans un cristal.** — Nous venons de voir que la détermination du tenseur [T] d'un cristal hydraté dépend de l'orientation de la molécule d'eau dans celui-ci.

Réciproquement, lorsque l'expérience fournit des raies Raman dont les intensités sont les carrés des coefficients du tenseur [T], il est possible, dans certains cas, de déterminer les cosinus directeurs des liaisons OH, c'est-à-dire de trouver l'orientation des molécules d'eau.

Cette recherche, qui était un des buts de notre travail, peut se faire de la façon suivante :

1° ***On connaît la position des atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène.*** — A partir des intensités des raies observées dans le spectre Raman et que l'on a attribuées aux vibrations de la molécule d'eau, on détermine, par une étude photométrique, les carrés des coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé [T] rapportés aux axes OXYZ du cristal.

On fait ensuite une hypothèse sur l'orientation des molécules d'eau, ce qui permet de déterminer les cosinus directeurs des liaisons OH : cos $u$X, cos $v$X, etc.

On calcule, dans cette hypothèse, les coefficients $\varepsilon_{XX}$, $\varepsilon_{YY}$, $\varepsilon_{XY}$, etc., du tenseur [T] en donnant certaines valeurs que nous envisagerons plus loin aux coefficients $\varepsilon_{uu}$, $\varepsilon_{vv}$, $\varepsilon_{ww}$ et $\varepsilon_{uv}$ du tenseur $[t]$.

La comparaison entre le tenseur calculé et le tenseur tiré du spectre Raman permet de décider si l'hypothèse faite est acceptable ou non.

2° ***On ne connaît pas la structure du cristal.*** — Il est quand même possible, dans certains cas, de déterminer les cosinus directeurs des liaisons OH (cf. bromure de sodium dihydraté).

Comme ci-dessus, à partir des intensités des raies observées, on détermine les carrés des coefficients du tenseur [T].

Pour la fréquence correspondant à la vibration $n_3$, on écrit ensuite

les composantes du tenseur [T] en fonction des cosinus directeurs et des composantes de [$t$] qui, dans le cas de cette vibration, se réduisent à $\varepsilon_{uv}$.

On identifie avec les valeurs des $\varepsilon$ trouvées expérimentalement pour une raie que l'on a attribuée à $n_3$. On obtient ainsi six équations.

Du fait que certains coefficients $\varepsilon_{IJ}$ de [T] se trouvent être nuls expérimentalement, un certain nombre de ces équations n'ont pas de second membre et l'on peut en tirer des relations entre les coefficients restants de [T].

Quand on a autant de relations que d'inconnues, on peut donc déterminer les cosinus directeurs des liaisons OH.

Lorsque l'on a trouvé l'orientation de la molécule d'eau de cette façon, il reste à vérifier qu'elle est compatible avec celle que l'on déduit des intensités des autres raies du spectre qui ont été attribuées à la vibration $n_1$. On procède comme il est dit dans le paragraphe 1.

Si les valeurs des cosinus directeurs dépendent d'un paramètre, l'identification des coefficients $\varepsilon_{IJ}$ de [T] calculés avec les $\varepsilon_{IJ}$ de [T] tirés des spectres Raman pour les raies attribuées à la vibration $n_1$, peut permettre de déterminer ce paramètre.

Nous allons, dans les chapitres suivants, étudier en détail chaque cristal et interpréter le spectre obtenu ; nous en déduirons, en général, l'orientation des molécules d'eau dans la maille.

# CHAPITRE III

## Spectre Raman de quelques cristaux halogénés.

### Chlorure de mercure et de potassium monohydraté.

***Structure.*** — Le chlorure de mercure et de potassium monohydraté cristallise dans le système orthorhombique ($D_{2h}^{9}$ ou Pbam). La maille élémentaire contient quatre molécules. Les ions chlore se groupent autour des ions mercure en octaèdres non réguliers $HgCl_6$ ; ceux-ci forment des chaînes parallèles à l'axe $\vec{c}$ de la maille, par l'intermédiaire des atomes de chlore. Les atomes de chlore nommés $Cl_{II}$ sont les plus proches d'un atome d'oxygène : $O - Cl_{II} = 3{,}26$ Å. Les atomes de potassium et les molécules d'eau se placent entre les chaînes (33).

On peut supposer que les deux liaisons OH sont dirigées vers les deux atomes de chlore $Cl_{II}$. La molécule d'eau serait ainsi située dans le plan vertical perpendiculaire au plan (001) et qui fait avec le plan (010) un angle de $\pm$ 19°, suivant que l'on considère l'un ou l'autre des deux

groupes de molécules d'eau de la maille. L'angle $\widehat{HOH}$ est éal à 94°. Dans cette orientation, la molécule d'eau garde son axe binaire.

Chaque atome a, dans le cristal, la symétrie propre $C_2$. Par couplage entre les molécules de la maille, les vibrations symétriques $n_1$ et $n_2$ de la molécule d'eau donnent une raie de type $A_{1g}$ et une raie de type $B_{1g}$ ; la vibration antisymétrique une raie de type $B_{2g}$ et une raie de type $B_{3g}$.

***Etude expérimentale.*** — Le tableau I donne les résultats de nos expériences effectuées sur un parallélépipède rectangle dont les arêtes OX, OY, OZ sont parallèles respectivement aux axes $a$, $b$, $c$ de la maille (51).

Tableau I

| | Dn (cm⁻¹) | Résultats expérimentaux | | Résultats théoriques |
|---|---|---|---|---|
| $n_1$ | 3 432 (35) | $A_{1g}$ | $\lvert \varepsilon_{XX} \rvert = 0{,}45$ | $\varepsilon_{XX} = 0{,}892\varepsilon_{vv} + 0{,}107\varepsilon_{ww}$ |
| | | | $\lvert \varepsilon_{YY} \rvert = 0{,}12$ | $\varepsilon_{YY} = 0{,}107\varepsilon_{vv} + 0{,}892\varepsilon_{ww}$ |
| | | | $\lvert \varepsilon_{ZZ} \rvert = 0{,}44$ | $\varepsilon_{ZZ} = \varepsilon_{uu}$ |
| | 3 411 (70) | $B_{1g}$ | $\lvert \varepsilon_{XY} \rvert = 0{,}14$ | $\varepsilon_{XY} = 0{,}310(\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{vv})$ |
| $n_3$ | Néant | $B_{2g}$ | $\lvert \varepsilon_{YZ} \rvert = 0$ | $\varepsilon_{YZ} = -0{,}327\varepsilon_{uv}$ |
| | 3 475 (75) | B'g | $\lvert \varepsilon_{ZX} \rvert = 0{,}26$ | $\varepsilon_{ZX} = +0{,}945\varepsilon_{uv}$ |

Les chiffres entre parenthèses indiquent la largeur des bandes.

Nous avons attribué les raies 3432 et 3411 cm⁻¹ à la vibration symétrique $n_1$ de l'eau en raison de leur type de symétrie et la raie 3475 cm⁻¹ à la vibration antisymétrique $n_3$. Les deux raies de fréquences 1 608 cm⁻¹ de type $A_{1g}$ et $B_{1g}$ qui apparaissent très faiblement sur certaines plaques proviennent de la vibration $n_2$ de l'eau.

***Orientation des molécules d'eau.*** — Les cosinus directeurs des axes $Ouvw$ liés à la molécule d'eau dans l'hypothèse exposée ci-dessus par rapport aux axes OXYZ sont : $\cos uZ = 1$ ; $\cos vX = \cos wY = 0{,}945$ ; $\cos vY = -0{,}327$ ; $\cos wX = 0{,}327$.

L'identification des calculs des coefficients du tenseur théorique avec ceux du tenseur expérimental nous fournit pour $n_1$ quatre équations pour trois inconnues et pour $n_3$, deux équations pour une inconnue (cf. tableau I). Nous avons donc surabondance d'équations, ce qui nous permet de contrôler notre hypothèse.

Pour $n_1$, il est nécessaire de distinguer deux cas, suivant le signe de ces coefficients, puisque l'expérience ne fournit que leurs carrés.

En comparant les valeurs de $\varepsilon_{uu}$, $\varepsilon_{vv}$, etc., que l'on obtient à partir de l'expérience avec les valeurs obtenues en appliquant les formules (I et II) pour un angle $\widehat{HOH} = 94°$, on a le tableau suivant (les unités étant arbitraires, nous prendrons $\varepsilon_{uu}$ égal à 0.50 dans les deux cas pour faciliter la comparaison).

| | | $\varepsilon_{uu}$ | $\varepsilon_{vv}$ | $\varepsilon_{ww}$ | $\varepsilon_{uv}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_{uu}$ et $\varepsilon_{vv}$ de même signe | Théorie. | (0,50) | 0,55 | 0,19 | 0,33 |
| | Expérience. | (0,50) | 0,56 | 0,08 | 0,31 |
| $\varepsilon_{uu}$ et $\varepsilon_{vv}$ de signe différent | Théorie. | (0,50) | 0,58 | 0,19 | 0,72 |
| | Expérience. | (0,50) | 0,58 | 0,22 | 0,31 |

L'accord semble meilleur pour la première série de solutions. De plus, on a, dans ce cas, pour $\varepsilon_{XY}$ la valeur 0.13 ce qui s'accorde mieux avec la valeur expérimentale 0,14 (la deuxième série de solutions donne $\varepsilon_{XY} = 0.22$). Toutefois le signe des coefficients $\varepsilon_{uu}$, $\varepsilon_{vv}$, $\varepsilon_{ww}$, $\varepsilon_{uv}$ reste indéterminé.

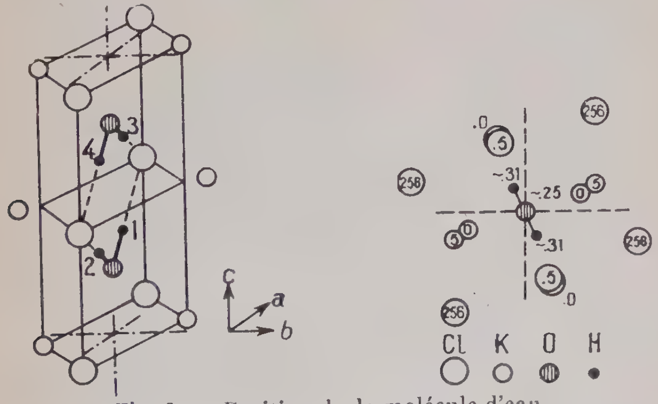



Fig. 3. — Position de la molécule d'eau dans $HgCl_4K_2$, $H_2O$ d'après Itoh.

***Conclusion.*** — L'hypothèse que nous avons faite sur les molécules d'eau, en partant de la structure de Mac Gillavry, semble donc être confirmée par l'étude des spectres Raman.

Elle s'accorde, d'autre part, avec les expériences de résonance magnétique nucléaire (28) (fig. 3).

En effet, Itoh et ses collaborateurs ont montré que dans un mon cristal de $HgCl_4K_2$, $H_2O$, chaque direction proton-proton est perpend culaire à l'axe $\vec{c}$, ce que nous avons trouvé. Ces auteurs japonais o montré, d'autre part, que les angles entre les directions H — H l'axe $\vec{a}$ sont égaux à $\pm 21°$.

Dans nos notations, cet angle correspondant à l'angle de $\vec{v}$ avec X cos $v$X = 0,945, donc cet angle vaut 19°. Compte tenu de la précisio avec laquelle on effectue les calculs à partir des coordonnées des at mes, ces deux angles sont égaux.

Remarquons qu'en prenant l'angle $\widehat{HOH}$ de l'ordre de 94°, comm nous l'avons fait, et la distance H — H égale à 1,607 Å, on trouve, e supposant la molécule d'eau symétrique, que les deux distances O sont égales à 1,1 Å alors que, dans la molécule libre, elles sont d 0,96 Å (ou 1,01 Å). Cette augmentation est rendue vraisemblable p l'attraction de l'atome de chlore.

### Chlorure de calcium et chlorure de strontium hexahydratés.

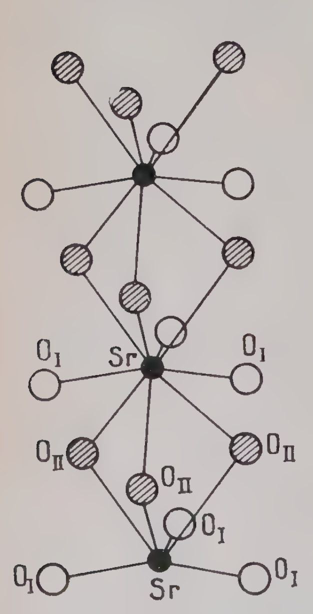



Fig. 4. — Colonnes Sr—$H_2O$ dans $Cl_2Sr$, $6H_2O$.

***Structure.*** — Nous étudierons ensembl ces composés, car tous deux cristalli sent dans le système rhomboèdrique e leur isomorphisme a été prouvé pa Eppler (18).

Jensen (29) a montré que ces composé ne pouvaient appartenir qu'au groupe d symétrie $D_3^2$ (C321). Cette symétrie es compatible avec la piézo-électricité et l pouvoir rotatoire. Nous avons pu mettr en évidence la piézo-électricité d'u monocristal de chlorure de strontium, c qui élimine la structure proposée pa Hermann (24).

Dans la structure de Jensen, la maill élémentaire renferme une seule molé cule. Les groupements $Sr(H_2O)_6$ formen des colonnes Sr — Sr — Sr... telle qu'un atome de strontium est entour par neuf atomes d'oxygène, dont trois n touchent aucun autre atome Sr (fig. 4) Il y a ainsi deux familles de trois atome d'oxygène de symétrie $C_2$, que nou désignerons par $O_I$ et $O_{II}$. Suivant le expressions de Bernal et Fowler (3), les trois $O_I$ sont de « type plan » les trois $O_{II}$ de « type tétraédrique ».

Comme il y a deux familles de molécules d'eau, on peut avoir quatre raies de type A et quatre raies de type E vers 3 000 cm⁻¹, deux raies de type A et deux raies de type E vers 1 600 cm⁻¹.

Notons qu'il faut aussi distinguer deux familles d'ions chlore Cl et $Cl_{II}$.

***Etude expérimentale.*** — Très hygroscopiques, ces deux composés ont, de plus, des points de fusion bas : + 60° C pour le chlorure de strontium et + 30° C pour le chlorure de calcium. Des précautions spéciales ont donc été nécessaires pour les manipuler et pour en étudier le spectre de diffusion.

TABLEAU II

| | $n_1$ | | | | $n_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | | E | | E | |
| | $I_{ZZ}$ | $I_{XX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ |
| | *Résultats théoriques.* | | | | | |
| Pour les $O_I$ | | | | | | |
| Hyp. A. . . . . | 138 | 162 | 7 | 32 | 18 | 10 |
| » B. . . . . | 186 | 135 | 3,3 | 6,9 | 33,6 | 0 |
| » C. . . . . | 186 | 135 | 3,3 | 6,9 | 33,6 | 0 |
| » D. . . . . | 335 | 90 | 7 | 0 | 0 | 46 |
| Pour les $O_{II}$ : | | | | | | |
| Hyp. A. . . . . | 35 | 245 | 33 | 4 | 43 | 1 |
| » B. . . . . | 35 | 245 | 33 | 4 | 43 | 1 |
| » C. . . . . | 273 | 107 | 11 | 0 | 0 | 49 |
| » D. . . . . | 273 | 107 | 11 | 0 | 0 | 49 |
| | *Résultats expérimentaux.* | | | | | |
| | $I_{ZZ}$ | $I_{XX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ |
| $Cl_2Sr, 6H_2O$ . . | 3 438 cm⁻¹ | | 3 383 cm⁻¹ | | 3 418 cm⁻¹ | |
| | ≃ 150 | ≃ 100 | ≃ 50 | ≃ 0 | ≃ 0 | ≃ 100 |
| $Cl_2Ca, 6H_2O$ . . | 3 432 cm⁻¹ | | 3 387 cm⁻¹ | | 3 417 cm¹ | |
| | ≃ 150 | ≃ 340 | ≃ 50 | ≃ 0 | ≃ 0 | ≃ 100 |

Le tableau II indique les résultats de nos expériences (OZ désigne l'axe ternaire et OX un axe binaire). Les coefficients de |T| sont rapportés à $I_{ZX} = 100$ pour la raie de fréquence 3 418 $cm^{-1}$ (58).

1) Les spectres des deux composés sont analogues, ce qui nous permet de supposer que l'arrangement des atomes, y compris ceux d'hydrogène, doit être identique.

2) Le nombre de raies observées, inférieur à celui que l'on pouvait prévoir en adoptant la structure de Jensen, ne permet pas de confirmer celle-ci. Il est toutefois possible que les fréquences correspondant aux vibrations de chaque famille de molécules d'eau soient très voisines ou confondues et ne donnent qu'une raie Raman (peut-être large).

3) La raie de type A et de fréquence 3 438 $cm^{-1}$ (pour $Cl_2Sr, 6H_2O$) ou 3 432 $cm^{-1}$ (pour $Cl_2Ca, 6H_2O$) a une polarisation anormale. En effet, elle possède un tenseur expérimental où figure le coefficient $I_{XY}$ dont la valeur décroît lorsque l'on passe du cas où l'axe ternaire est parallèle à la direction de diffusion au cas où cet axe est perpendiculaire au plan de diffusion.

A) Nous avons pensé d'abord qu'*à cette fréquence correspondaient deux raies*, l'une de type A, l'autre de type E. Bien que ces cristaux soient piézoélectriques, il ne peut s'agir de l'effet de la séparation des ondes élastiques en ondes longitudinales et transversales (39), car les cristaux appartenant au groupe $D_3$, les vibrations de type E sont seules à pouvoir se dédoubler. Des expériences complémentaires nous ont montré, d'autre part, que les raies 3 418 $cm^{-1}$ et 3 448 $cm^{-1}$ du chlorure de strontium, ne peuvent être les composantes longitudinale et transversale d'une seule et même raie de type E (15). Il en est de même pour les raies 3 417 et 3 432 $cm^{-1}$ du chlorure de calcium.

B) Puisque l'on ne peut pas expliquer la présence d'une raie de type E et d'intensité variable, nous avons pensé que c'était *la raie A de même fréquence* qui avait un coefficient $\varepsilon_{XY}$ anormal. Il faut admettre que ce coefficient décroît lorsque l'on passe du cas où OZ est parallèle à O$y$ au cas où OZ est parallèle à O$z$. Nous avons trouvé une anomalie analogue dans le spectre du fluosilicate de zinc hexahydraté (cf. chap. III). On sait d'autre part qu'il en existe également pour la raie symétrique des groupements $ClO_4$, $PO_4$, $CO_3$ dans les perchlorates, phosphates et carbonates, sans qu'une explication satisfaisante ait été donnée (45).

***Orientation des molécules d'eau.*** — Partant de la structure établie par Jensen, nous avons fait différentes hypothèses sur l'orientation des molécules d'eau dans le cristal (Nous employons la numérotation des atomes donnée par cet auteur). Cf. figures 4 et 5.

Hypothèse A. — Les atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène $O_I$ sont attirés par les atomes de chlore les plus proches

($O_I - Cl_I = O_I - Cl_{II} = 3,17$ Å) ; la molécule d'eau est située dans un plan qui fait 38° avec le plan (001) et l'angle $\widehat{HOH}$ vaut 132°. Quant aux atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène $O_{II}$, ils sont attirés par les atomes de chlore les plus proches $Cl_I$ et $Cl_{II}$ : ($O_{II} - Cl_{II} = O_{II} - Cl = 3,10$ Å) ; la molécule d'eau est ainsi inclinée de 8° environ sur le plan (001) perpendiculaire à l'axe ternaire de la maille et l'angle $\widehat{HOH}$ vaut 97° environ.

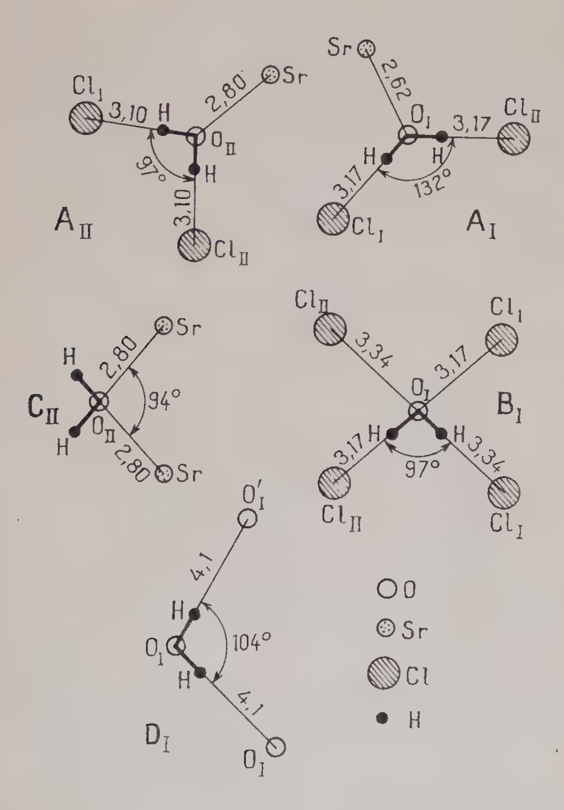



Fig. 5. — Différentes orientations des molécules d'eau dans $Cl_2Sr$, $6H_2O$.

Hypothèse B. — Les atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène $O_I$ sont attirés par les atomes de chlore $Cl_I$ et $Cl_{II}$ situés respectivement à 3,34 et 3,17 Å de $O_I$. Les deux liaisons OH ont alors des

longueurs légèrement différentes. L'angle $\widehat{HOH}$ vaut 97°. La molécule d'eau est située à peu près dans le plan YZ parallèle à l'axe ternaire ; elle ne garde pas son axe binaire. Pour les molécules $O_{II}$, on conserve l'hypothèse A.

Hypothèse C. — Même hypothèse qu'en B pour les molécules d'eau $O_I$. Les atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène $O_{II}$ sont repoussés par les atomes de strontium d'une même colonne. La molécule d'eau est dans un plan parallèle à l'axe ternaire.

Hypothèse D. — La bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{HO_IH}$, supposé égal à 105°, est parallèle à l'axe binaire OX et le plan de la molécule d'eau est le plan ZX. Pour les molécules $O_{II}$ on garde l'hypothèse $C_{II}$.

Nous avons cherché à déterminer, parmi ces différentes hypothèses, celles qui conduisent aux résultats les plus compatibles avec l'expérience.

Nous avons procédé suivant la méthode exposée au chapitre II.

*Cosinus directeurs de Ouvw par rapport à OXYZ dans les différentes hypothèses.*

| Hypothèses | cos $uX$ | cos $uY$ | cos $uZ$ | cos $vX$ | cos $vY$ | cos $vZ$ | cos $wX$ | cos $wY$ | cos $wZ$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A $O_I$ | 1 | 0 | 0 | 0 | — 0,798 | 0,602 | 0 | — 0,602 | — 0,798 |
| A $O_{II}$ | 0,501 | 0,866 | 0 | — 0,859 | 0,495 | — 0,142 | — 0,123 | 0,071 | 0,992 |
| B $O_I$ | 0,550 | 0,025 | 0,835 | — 0,015 | — 0,99 | 0,119 | 0,83 | — 0,078 | — 0,545 |
| C $O_{II}$ | 0,501 | 0,866 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,866 | — 0,501 | 0 |
| D $O_I$ | — 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |

*Coefficients des tenseurs* [T] *des vibrations fondamentales des molécules d'eau.* — Pour effectuer les calculs de ces coefficients dans les différentes hypothèses, nous utilisons les valeurs de $\varepsilon_{uu}$, $\varepsilon_{vv}$, $\varepsilon_{ww}$, $\varepsilon_{uv}$, calculées en fonction de l'angle $\widehat{HOH}$ (tenseurs III et IV du chapitre II). Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau II.

Ce tableau montre que l'hypothèse (D) s'accorde le mieux avec l'expérience pour le chlorure de strontium ($n_1 = 3\,438$ et $3\,383$ cm$^{-1}$, $n_3 = 3\,418$ cm$^{-1}$), tandis que c'est l'hypothèse (A) pour le chlorure de calcium ($n_1 = 3\,432$ et $3\,417$ cm$^{-1}$, $n_3 = 3\,387$ cm$^{-1}$). Il est cependant difficile d'admettre que dans ces deux composés isomorphes où la seule différence importante est celle des rayons ioniques

($r_{Ca} = 1{,}05$, $r_{Sr} = 1{,}27$ Å), les molécules d'eau n'aient pas la même orientation. D'autre part, il est vraisemblable que les molécules d'eau relient entre elles les différentes colonnes de Sr — Sr — Sr ou Ca — Ca — Ca, un clivage facile ayant été constaté suivant un plan (111) perpendiculaire à l'axe ternaire. Il semble donc, en conclusion, que l'hypothèse (A) est la plus vraisemblable pour les deux composés.

## Chlorure d'aluminium hexahydraté.

***Structure.*** — Le chlorure d'aluminium hexahydraté cristallise dans le système rhomboédrique. Il appartient au groupe de symétrie $D_{3d}^6$ ($R\bar{3}c$). La plus petite maille rhomboédrique définie par $a_1 = 7{,}85$ Å et $\alpha_1 = 97° \pm 20'$, contient deux molécules de chlorure d'aluminium hexahydraté (1).

Chaque atome d'aluminium, de symétrie $C_{3i}$, est entouré par six molécules d'eau formant un octaèdre presque régulier centré sur l'axe ternaire du cristal. Les octaèdres $Al(H_2O)_6$ forment une colonne le long de l'axe ternaire $\vec{c}$ (fig. 6).

Chaque molécule d'eau est au contact de deux ions chlore de telle sorte que, d'après Andress, « les atomes d'hydrogène se trouvent sur les droites joignant un atome d'oxygène à l'atome de chlore le plus proche » ; l'angle $\widehat{HOH}$ de la molécule d'eau serait égal à 107° environ, valeur voisine de celle de la molécule d'eau à l'état libre.

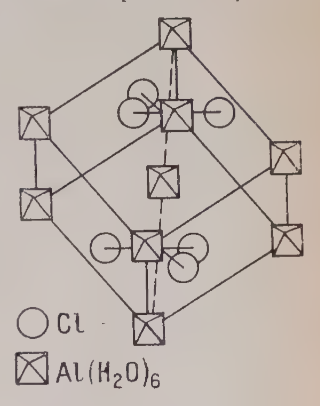



Fig. 6.
Structure du chlorure d'aluminium hexahydraté.

Les vibrations fondamentales $n_1$, $n_2$ et $n_3$ donnent chacune, par couplage, dans le cristal, une raie de type $A_{1g}$ et une raie de type $E_g$ actives en diffusion.

***Étude expérimentale.*** — OZ est l'axe ternaire et OY un axe binaire. Le spectre Raman d'un monocristal de chlorure d'aluminium hexahydraté a été étudié, à la température ordinaire, par Galy (21) qui a signalé diverses anomalies dans l'interprétation du spectre de l'eau. Nous avons donc repris cette étude, en lumière naturelle et polarisée, à + 20° C et à — 150° C.

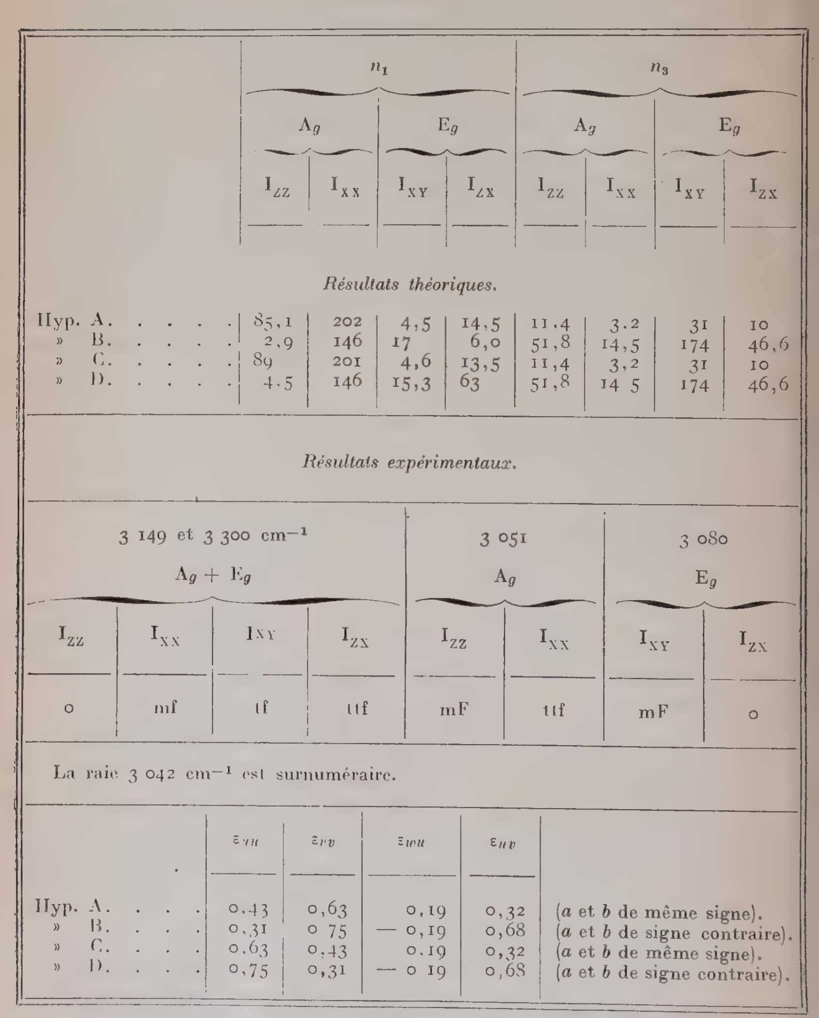
*a*) A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE, nous avons observé des bandes complexes, larges et floues, dont il nous a été impossible de déterminer la fréquence avec précision, la largeur de celles-ci étant de 25 à 40 cm⁻¹.

*b*) A LA TEMPÉRATURE DE — 150° C, nous avons repéré neuf raies nettes et fines en général (sauf les raies 3 300 cm⁻¹ qui sont faibles et

floues) de largeur 5 cm⁻¹ environ ; les fréquences et les polarisations sont différentes de celles trouvées à + 20° C (56).

Nos résultats sont indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III



| | $n_1$ | | | | $n_3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A_g$ | | $E_g$ | | $A_g$ | | $E_g$ | |
| | $I_{ZZ}$ | $I_{XX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ | $I_{ZZ}$ | $I_{XX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ |
| *Résultats théoriques.* | | | | | | | | |
| Hyp. A. . . . . . | 85,1 | 202 | 4,5 | 14,5 | 11.4 | 3.2 | 31 | 10 |
| » B. . . . . . | 2,9 | 146 | 17 | 6,0 | 51,8 | 14,5 | 174 | 46,6 |
| » C. . . . . . | 89 | 201 | 4,6 | 13,5 | 11,4 | 3,2 | 31 | 10 |
| » D. . . . . . | 4.5 | 146 | 15,3 | 63 | 51,8 | 14 5 | 174 | 46,6 |

*Résultats expérimentaux.*

| 3 149 et 3 300 cm⁻¹ | | | | 3 051 | | 3 080 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g + E_g$ | | | | $A_g$ | | $E_g$ | |
| $I_{ZZ}$ | $I_{XX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ | $I_{ZZ}$ | $I_{XX}$ | $I_{XY}$ | $I_{ZX}$ |
| o | mf | tf | ttf | mF | ttf | mF | o |

La raie 3 042 cm⁻¹ est surnuméraire.

| | $\varepsilon_{vu}$ | $\varepsilon_{vv}$ | $\varepsilon_{wu}$ | $\varepsilon_{uv}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| Hyp. A. . . . . | 0,43 | 0,63 | 0,19 | 0,32 | (*a* et *b* de même signe). |
| » B. . . . . | 0,31 | 0 75 | — 0,19 | 0,68 | (*a* et *b* de signe contraire). |
| » C. . . . . | 0,63 | 0,43 | 0,19 | 0,32 | (*a* et *b* de même signe). |
| » D. . . . . | 0,75 | 0,31 | — 0 19 | 0,68 | (*a* et *b* de signe contraire). |

***Interprétation des résultats.*** — Contrairement à ce qui se passe à la température ordinaire, à basse température les raies se classent bien d'après leur type de symétrie. Cependant, le nombre de fréquences distinctes est aussi supérieur à celui qu'indique la théorie.

On peut expliquer les doublets de fréquences 3 149 et 3 300 $cm^{-1}$ ($A_g + E_g$) comme provenant d'une résonance de Fermi entre l'harmonique du doublet de fréquence 1 643 $cm^{-1}$ et la raie théorique ($A_g + E_g$) de fréquence 3 225 $cm^{-1}$ ; les raies 3 149 et 3 300 $cm^{-1}$ ont en effet des caractères de polarisation analogues.

Dans ces conditions, puisque nous ne trouvons qu'une raie de type $E_g$ à 1 643 $cm^{-1}$ et non deux comme Galy, seule la raie de fréquence 3 078 ou 3 042 $cm^{-1}$ est surnuméraire.

Orientation des molécules d'eau. — Dans l'hypothèse la plus probable que laisse supposer la structure et que nous avons exposée au début de ce chapitre, les cosinus directeurs des axes $Ou$, $Ov$, $Ow$, liés à la molécule d'eau par rapport aux axes OX, OY, OZ sont : $\cos uX = 0{,}804$ ; $\cos uY = -0{,}409$ ; $\cos uZ = -0{,}436$ ; $\cos vX = -0{,}588$ ; $\cos vY = -0{,}702$ ; $\cos vZ = -0{,}405$ ; $\cos wX = -0{,}140$ ; $\cos wY = 0{,}582$ ; $\cos wZ = -0{,}804$.

L'application des formules (I) et (II) du chapitre II conduit, après couplage, aux résultats théoriques donnés dans le tableau III, si l'on donne aux coefficients des tenseurs $[t]$ les valeurs correspondant à un angle $\widehat{HOH}$ égal à 107°.

Les résultats théoriques sont compatibles avec les résultats expérimentaux, si l'on attribue le doublet théorique de fréquence 3 225 $cm^{-1}$ à la vibration symétrique $n_1$ de l'eau et le doublet 3 051-3 080 $cm^{-1}$ à la vibration antisymétrique $n_3$.

La raie 3 042 $cm^{-1}$ est alors surnuméraire.

Le doublet de fréquence 1 643 $cm^{-1}$ est attribué à la vibration de déformation $n_2$ de l'eau.

Le tableau III montre, d'autre part, que l'accord est meilleur si l'on suppose $a$ et $b$ de signe contraire avec $\varepsilon_{uu} \leqslant \varepsilon_{vv}$.

Discussion. — L'attribution de la plus basse fréquence à la vibration antisymétrique $n_3$ n'étant pas usuelle (nous l'avons trouvée pour le chlorure de calcium également) nous nous sommes demandé s'il n'y avait pas une autre orientation des molécules d'eau qui accorde théorie et expérience et qui conduise à une attribution inverse.

Comme la structure ne laisse supposer aucune autre position privilégiée des atomes d'hydrogène que celle d'Andress et Carpenter, nous avons cherché à déterminer les cosinus directeurs des bissectrices de la molécule d'eau à partir des résultats expérimentaux.

*a*) Si l'on attribue le doublet théorique de fréquence 3 225 $cm^{-1}$ à la vibration antisymétrique $n_3$, comme l'avait déjà fait Galy, il est impossible de trouver un tableau de cosinus directeurs représentant l'orientation de la molécule d'eau dans le cristal.

*b*) Il en est de même si l'on attribue le doublet de fréquence 3 051-3 080 $cm^{-1}$ à la vibration symétrique $n_1$.

Donc la seule attribution des fréquences aux vibrations, qui permette de trouver un tableau théorique d'intensités compatible avec le tableau expérimental, est celle que nous avons donnée plus haut. Elle vérifie la position des atomes d'hydrogène supposée par Andress et Carpenter.

## Chlorure de baryum dihydraté.

***Structure.*** — Les cristaux de chlorure de baryum dihydraté appartiennent au groupe de symétrie $C_{2h}^{5}(P2_1/c)$. La maille contient quatre molécules. Tous les atomes sont en position générale dans la maille, de sorte qu'il existe une famille d'ions Ba, deux familles d'ions Cl, nommés $Cl_I$ et $Cl_{II}$ et deux familles de molécules d'eau nommées $H_2O_I$ et $H_2O_{II}$.

Bien que la structure consiste en couches $[(BaCl_2)2H_2O]$ parallèles au plan *ac* (30) et que, d'après Galy (22), les cristaux se présentent toujours sous forme de plaques perpendiculaires à l'axe binaire, cependant Jensen indique que les cristaux ne se clivent pas facilement parallèlement aux couches, ce qu'il attribue à une attraction électrostatique importante entre couches adjacentes.

***Étude expérimentale.*** — Cette étude a été faite par Galy (20) qui a observé quatre raies qui sont dues aux oscillations de valence des molécules d'eau ; elles possèdent les intensités suivantes (Y désigne l'axe binaire).

| Dn ($cm^{-1}$) | 3 285 | 3 345 | 3 376 | 3 456 |
|---|---|---|---|---|
| $I_{ZZ}$ | moyen | fort | faible | nul |
| $I_{YY}$ | nul | nul | moyen | moyen |
| $I_{XX}$ | moyen | fort | moyen | moyen |
| $I_{ZX}$ | faible | fort | nul | nul |

Tous les autres coefficients sont nuls.

Ces résultats montrent que toutes ces raies sont de type $A_g$ et non de type $A_g + B_g$ comme l'indique Galy.

Les raies dues à la vibration de déformation de l'eau n'apparaissent pas.

Rappelons que chacune des vibrations fondamentales $n_1$ et $n_3$ doit donner une raie de type $A_g$ et une raie de type $B_g$ pour chaque famille de molécules d'eau, soit au total $4A_g$ plus $4B_g$.

***Orientation des molécules d'eau.*** — Quoique la position des atomes dans la maille ne fût pas connue lorsqu'il étudia le spectre Raman

de $Cl_2Ba$, $2H_2O$, Galy put cependant, à partir de ses résultats expérimentaux, induire la position des liaisons OH dans le cristal.

Toutefois, les tableaux des cosinus directeurs qu'il avait obtenus n'étaient pas tout à fait corrects. Des calculs refaits par Mme Couture ont permis d'obtenir les résultats suivants, les attributions des raies aux vibrations fondamentales étant restées les mêmes :

| | |
|---|---|
| Famille I $\begin{cases} 3\,285 \text{ cm}^{-1} \text{ à } n_1, \\ 3\,345 \text{ cm}^{-1} \text{ à } n_3, \end{cases}$ | Famille II $\begin{cases} 3\,376 \text{ cm}^{-1} \text{ à } n_1, \\ 3\,456 \text{ cm}^{-1} \text{ à } n_3. \end{cases}$ |
| $\cos uX = \cos vZ = 0{,}92$, <br> $\cos uZ = 0{,}38$ ; $\cos vX = -0{,}38$, <br> $\cos wY = 1$. | $\cos uY = \cos vY = \cos vZ = 0{,}707$, <br> $\cos uZ = -0{,}707$ ; $\cos wX = 1$. |

Nous avons voulu vérifier ces résultats, en comparant les valeurs des coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivés, calculés dans différentes hypothèses sur la position des liaisons OH, avec celles qui avaient été obtenues expérimentalement par Galy.

Comme au voisinage des molécules d'eau se trouvent de nombreux atomes de chlore, distants de 3 à 4 Å de celles-ci, nous avions le choix entre de nombreuses hypothèses.

Nous n'avons retenu que celles qui conduisent à des molécules d'eau d'angle $\widehat{HOH}$ compris entre 90° et 130° et dont les distances O — Cl ne dépassaient pas 3,3 Å en général (cf. tableau IV).

TABLEAU IV

| Hypothèses / Intensité | a | | b | | c | | A | | B | | C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n_1$ | $n_3$ | $n_1$ | $n_3$ | $n_1$ | $n_3$ | $n_1$ | $n_3$ | $n_1$ | $n_3$ | $n_1$ | $n_3$ |
| $I_{XX}$ | 15 | 0 | 5 | 0 | 21 | 44 | 7 | 66 | 10 | 13 | 42 | 2 |
| $I_{YY}$ | 17 | 0 | 16 | 63 | 4 | 0 | 46 | 6 | 19 | 64 | 288 | 91 |
| $I_{ZZ}$ | 19 | 0 | 40 | 52 | 33 | 59 | 3 | 3 | 24 | 25 | 320 | 92 |
| $I_{ZY}$ | 5 | 36 | 3 | 36 | 0 | 0 6 | | | 2 | 36 | 17 | 6 |
| $I_{ZX}$ | 6 | 31 | 1 | 4 | 0 | 47 | | | 2 | 24 | 5 | 4 |
| $I_{XY}$ | 5 | 0 | 0 | 3 | 0 | 1 | | | 0 | 1 | 28 | 0 |

POSITION DES ATOMES D'HYDROGÈNE LIÉS A UN ATOME D'OXYGÈNE $O_{II}$. — *Hypothèse a :* Attraction des atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau par deux atomes de chlore $Cl_I$ appartenant à une autre couche, situés à 3,22 et 3,36 Å de l'atome $O_{II}$. L'angle $\overline{Cl_IO_{II}Cl_I}$ est égal à 94° (fig. 7 *a*).

Cela permet d'attribuer la fréquence 3 376 cm⁻¹ à la vibration d
valence $n_1$ tandis que le tenseur dû à $n_3$ ne correspond à celui d'aucun
raie trouvée par Galy.

*Hypothèse b :* Attraction d'un atome d'hydrogène par un atome d
chlore $Cl_I$ situé à 3,22 Å de $O_{II}$ ; attraction de l'autre atome d'hydro

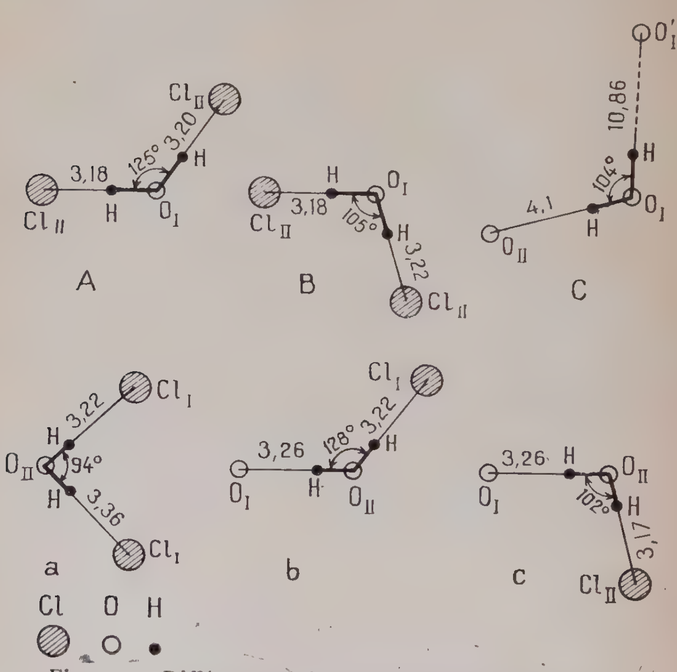



Fig. 7. — Différentes orientations des molécules d'eau dans $Cl_2Ba$, $2H_2O$.

gène par un atome d'oxygène $O_I$ situé à 3,26 Å de $O_{II}$. L'angle $\overline{Cl_IO_{II}O}$
est égal à 128° (fig. 7 *b*).

Cela permet d'attribuer la fréquence 3 376 cm⁻¹ à la vibration $n$
et peut-être la fréquence 3 456 cm⁻¹ à la vibration $n_3$ bien que l'accord
ne soit pas excellent.

*Hypothèse c :* Attraction d'un atome d'hydrogène par un atome
de chlore situé à 3,17 Å de $O_{II}$ ; attraction de l'autre atome d'hydrogène
par un atome d'oxygène $O_I$ situé à 3,26 Å de $O_{II}$. L'angle $\overline{Cl_{II}O_{II}O_I}$ est
égal à 102°.

La molécule d'eau est dans le plan (010) perpendiculaire à l'axe
binaire (fig. 7 *c*).

Cela permet d'attribuer la fréquence 3 285 $cm^{-1}$ à la vibration $n_1$ et la fréquence 3 345 $cm^{-1}$ à $n_3$.

POSITION DES ATOMES D'HYDROGÈNE LIÉS A UN ATOME D'OXYGÈNE $O_I$. — Dans les deux premières hypothèses que nous avons faites, nous supposons l'attraction d'un atome d'hydrogène par l'atome de chlore $Cl_{II}$ situé à 3,18 Å de $O_I$ et appartenant à une autre couche.

*Hypothèse A :* Attraction de l'autre atome d'hydrogène par l'atome de chlore $Cl_{II}$ situé à 3,20 Å de $O_I$ et appartenant à une couche différente. L'angle $\overline{Cl_{II}O_ICl_{II}}$ est égal à 125° (fig. 7 A).

L'ordre de grandeur des coefficients d'intensité ne correspond à celui d'aucune raie observée par Galy.

*Hypothèse B :* Attraction par l'atome de chlore $Cl_{II}$ d'une même couche que $O_I$, située à 3,22 Å de $O_I$.

L'angle $\overline{Cl_{II}O_ICl_{II}}$ est égal à 105° (fig. 7 B), ce qui conduit aux attributions suivantes : 3 376 $cm^{-1}$ à la vibration de valence $n_1$ ; 3 456 $cm^{-1}$ à la vibration de valence $n_3$.

*Hypothèse C :* Il est possible que la molécule d'eau $HO_IH$ subisse plus fortement la répulsion positive des atomes d'hydrogène liés à $O_{II}$ que l'attraction des atomes négatifs qui l'environnent, d'où l'hypothèse C :

Un hydrogène serait dirigé suivant $O_{II} — O_I$ ($O_{II} — O_I = 4{,}1$ Å) et l'autre hydrogène serait dirigé vers un autre $O'_I$ de cote différente ($O_IO'_I$ étant parallèle à l'axe binaire) de telle sorte que $\overline{O_{II}O_IO'_I}$ est égal à 104° (fig. 7 C).

Cela permet d'attribuer les raies 3 376 et 3 456 $cm^{-1}$ respectivement à $n_1$ et $n_3$.

**Conclusion.** — L'examen des différentes hypothèses montre que seules sont compatibles entre elles les hypothèses (B) ou (C) pour les $O_I$ et (*c*) pour les $O_{II}$ (tableau IV).

Nous pensons que l'hypothèse (B) (attraction par deux atomes de chlore) est plus vraisemblable que celle (C) dans laquelle les atomes d'hydrogène subissent l'influence d'atomes d'oxygène seuls. Dans les deux cas, on obtient les résultats suivants :

| *Molécule* $HO_{II}H$ : | *Molécule* $HO_IH$ : |
|---|---|
| 3 285 $cm^{-1}$ attribuée à $n_1$ ; | 3 376 $cm^{-1}$ attribuée à $n_1$ ; |
| 3 345 $cm^{-1}$ attribuée à $n_3$ ; | 3 456 $cm^{-1}$ attribuée à $n_3$. |

Nous trouvons donc, comme Galy, que la famille des molécules d'eau $O_{II}$ se trouve dans le plan XOZ, c'est-à-dire dans le plan des couches : ces plans étant des plans de croissance pour le cristal, les forces de cohésion y sont certainement grandes.

D'autre part, nous trouvons qu'un atome d'hydrogène assure une liaison entre deux couches, ce qui contribuerait à la difficulté de clivage parallèlement à celles-ci.

Enfin, remarquons que, dans la structure que nous proposons, les deux familles d'atomes de chlore ne jouent pas le même rôle; les atomes $Cl_I$ étant nettement plus éloignés des atomes $O_I$ que les $Cl_{II}$ sont sans influence sur les atomes d'hydrogène liés à $O_I$ ou $O_{II}$.

## Bromure de sodium dihydraté.

***Structure.*** — Le bromure de sodium dihydraté cristallise dans le système monoclinique ; il appartient au groupe de symétrie $C_{2h}^5$ ($P2_1/a$) (61).

La maille élémentaire contient quatre molécules.

Chaque ion ou molécule est en position générale, de sorte qu'il existe une famille d'ions Na, une famille d'ions Br et deux familles de molécules d'eau. L'arrangement des atomes dans la maille n'est pas connu.

***Étude expérimentale.*** — A) Détermination des indices. — Les indices de ce cristal n'étant pas connus, nous les avons déterminés par la méthode de la frange de Becke, à 25° pour la raie D.

Nous avons trouvé : $n_p = 1{,}520 \pm 0{,}0005$ et $n_g = 1{,}528 \pm 0{,}0005$.

Le calcul de $n_m$, pour $2V = 89°30'$, donne : $n_m = 1{,}524$.

Tableau V

| Intensité | Famille I | | | | Famille II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n_1$ | | $n_3$ | | $n_1$ | | $n_3$ | |
| | Calcul | Expérience | Calcul | Expérience | Calcul | Expérience | Calcul | Expérience |
| | | *3 449 cm⁻¹* | | *3 547 cm⁻¹* | | *3 423 cm⁻¹* | | *raie* |
| $I_{XX}$ | 1.70 | f | 0,752 | m | 1,72 | F | 0 | *absente* |
| $I_{YY}$ | 0.36 | tf ou 0 | 0 | 0 | 1,68 | F | 0 | |
| $I_{ZZ}$ | 4,05 | F | 0,752 | F | 1,72 | F | 0 | |
| $I_{ZX}$ | 0.38 | 0 | 0,50 | f | 0,5 | f | 0 | |
| | | *3 449 cm⁻¹* | | *raie* | 0 | *3 418 cm⁻¹* | | *raie* |
| $I_{XY}$ | 0 | 0 | 0 | | | f | 0,5 | *absente* |
| $I_{ZY}$ | 0 | f | 0 | *absente* | 0 | f | 0,5 | |

B) Obtention des spectres (OY désigne l'axe binaire). — Les deux doublets de fréquences 1 637 ($A_g$)-1 645 ($B_g$) cm⁻¹ et 1 647 ($A_g$) 1 654 ($B_g$) cm⁻¹ peuvent être attribués à la vibration $n_2$ de l'eau et les cinq raies trouvées vers 3 400 cm⁻¹ aux vibrations de valence symétrique $n_1$ et antisymétrique $n_3$ de l'eau (voir tableau V).

Par couplage entre les quatre molécules de la maille, chacune des vibrations fondamentales $n_1$, $n_2$ et $n_3$ devrait donner lieu à une raie de type $A_g$ et une raie de type $B_g$, soit au total 3 raies de type $A_g$ et trois raies de type $B_g$.

Comme nous trouvons 5 raies de type $A_g$ et 4 raies de type $B_g$, ceci nous confirme qu'il y a bien deux familles de molécules d'eau.

***Orientation des molécules d'eau.*** — Par une méthode analogue à celle employée par Galy pour le chlorure de baryum dihydraté (22), nous avons essayé d'orienter les molécules d'eau dans la maille cristalline à partir des intensités des raies observées.

A) Famille I. — La raie de plus haute fréquence étant 3 547 cm$^{-1}$ de type $A_g$, attribuons-la à la vibration antisymétrique $n_3$ de la molécule d'eau. On peut ainsi déterminer les cosinus directeurs de celle-ci : cos $u$X, cos $v$Y, cos $v$Z... avec les notations habituelles. On trouve qu'il faut placer la famille de molécules d'eau de telle sorte que O$w$ est dirigé suivant OY, O$u$ et O$v$ se déduisant de OX et OZ par une rotation de $\alpha$.

La vibration symétrique correspondant à la même famille pourrait alors être soit le doublet 3 423 cm$^{-1}$ ($A_g$)-3 418 cm$^{-1}$ ($B_g$) ou le doublet 3 449 cm$^{-1}$ ($A_g + B_g$).

Les expressions du tenseur relatif à $n_1$ dans lesquelles on introduit les cosinus directeurs trouvés plus haut renferment les coefficients $\varepsilon_{XY}$ et $\varepsilon_{ZY}$ qui sont nuls ; ceci montre que la raie $B_g$ dérivée de $n_1$ ne doit pas apparaître. Les deux raies de type $B_g$ ci-dessus sont très faibles ou nulles : il est impossible de savoir laquelle est la plus acceptable.

*Si l'on attribue la raie 3 418 cm$^{-1}$ à* $n_1$, on ne trouve pas une orientation des molécules d'eau permettant d'attribuer la raie 3 423 cm$^{-1}$ ($A_g$) à la vibration symétrique $n_1$.

*Si l'on attribue la raie 3 449 cm$^{-1}$ à* $n_1$, on doit trouver pour la raie 3 449 cm$^{-1}$ ($A_g$) un tenseur compatible avec les cosinus directeurs ci-dessus ; comme, pour cette raie, $I_{ZX}$ est très faible, sin $\alpha$ cos $\alpha$ doit être très petit et $\alpha$ doit être égal à 80° environ ou à 10° environ. De plus, $I_{ZZ} \gg I_{XX}$ impose que $\varepsilon_{uu} \ll \varepsilon_{vv}$ c'est-à-dire que l'angle $\widehat{HOH}$ de la molécule d'eau (hypothèse de Chapelle) soit grand, de l'ordre de 125° (valeur maximum acceptable pour $\widehat{HOH}$) :

$$\varepsilon_{uu} = 0{,}30 \; ; \qquad \varepsilon_{vv} = 0{,}70 \; ; \qquad \varepsilon_{ww} = 0{,}19 \; ; \qquad \varepsilon_{uv} = 0{,}28.$$

Dans ces conditions, on trouve une orientation possible pour $\alpha = 80°$ et impossible pour $\alpha = 10°$.

Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau V (55).

Remarquons que, quel que soit $\alpha$, on trouve toujours $I_{XX} = I_{ZZ}$ pour la raie de type $A_g$ dérivée de $n_3$ si cos $w$Y $= 1$.

B) Famille II. — Si l'on suppose absente la raie de type $A_g$ dérivé de $n_3$, on doit placer la famille II de molécules d'eau de telle sorte qu Ou est dirigé suivant OY ; Ov et Ow se déduisant de OX et OZ par un rotation de $\beta$. Si l'on veut attribuer la raie 3 423 $cm^{-1}$ ($A_g$) à $n_1$, cett raie étant caractérisée par une polarisation telle que $I_{XX} \simeq I_{YY} \simeq I_{ZZ} = F$ on est amené à prendre $\beta = 45°$ et les valeurs des coefficients du ten seur de la molécule d'eau suivantes :

$$\varepsilon_{uu} = 0{,}41 ; \qquad \varepsilon_{vv} = 0{,}64 ; \qquad \varepsilon_{ww} = 0{,}19 ; \qquad \varepsilon_{uv} = 0{,}31.$$

L'angle $\widehat{HOH}$ est alors de 110°. Les résultats sont exposés dans le tableau V.

On aurait pu attribuer la raie 3 418 $cm^{-1}$ à la vibration $n_3$, mais sa fréquence est trop proche de 3 423 $cm^{-1}$ pour que cette raie puisse provenir d'une autre vibration que $n_1$.

Conclusion. — Quoique l'on ne connaisse pas la position des atomes dans la structure, l'étude de l'effet Raman d'un monocristal de bromure de sodium dihydraté a montré :

1) *qu'il fallait distinguer deux familles de molécules d'eau dans la maille ;*

2) *qu'il existait une orientation de celles-ci compatible avec les intensités des raies observées dans le spectre.*

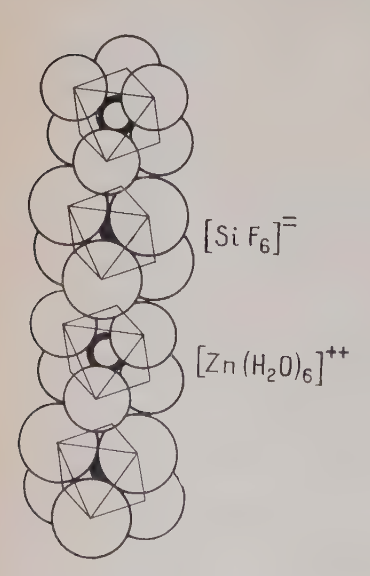



Fig. 8. — Colonnes d'octaèdres dans $SiF_6Zn, 6H_2O$.

### Fluosilicate de zinc hexahydraté.

***Structure.*** — Le fluosilicate de zinc hexahydraté appartient au groupe de symétrie $C_{3i}^2 (R\bar{3})$ et sa maille contient une seule molécule. Il est isomorphe du chlorostannate de nickel hexahydraté dont la structure a été étudiée par Pauling (44) et il n'y a aucun doute que ces deux corps ont la même structure. Les groupes d'atomes ($SiF_6$) et ($ZnO_6$) forment des octaèdres disposés en colonnes le long des axes ternaires avec alternativement un octaèdre $SiF_6$ à la cote 1/3 $c$ ($\vec{c}$, axe ternaire de la maille), un octaèdre $ZnO_6$ à la cote 2/3 + 1/2 $c$ (fig. 8). Chaque ion F est entouré par cinq autres ions fluor et par cinq molécules d'eau. Il y a un clivage facile suivant les faces du prisme hexagonal, qui laisse intactes les colonnes.

***Étude expérimentale.*** — OZ désigne l'axe ternaire du cristal.

*A 20° C*, nous avons trouvé deux bandes faibles et floues : $3504 \pm 20$ cm$^{-1}$ ($A_g + E$) ; $3522 \pm 11$ cm$^{-1}$ ($A_g$), et une bande large, de type $E_g$ et de plus haute fréquence, dont il était impossible de déterminer la fréquence avec précision. Ces résultats nous ont paru trop imprécis pour tenter une étude de l'orientation des molécules d'eau.

*A — 105° C*, on constate que les bandes observées à + 20° C se résolvent en quatre raies (54) (cf. tableau VI). La résolution semble continue et progressive, sans montrer de variation de fréquence appréciable. Le spectre d'une bande ayant été obtenu à + 25° C, — 32°, — 60° et — 105° C, pour le même temps de pose et avec la même largeur de fente, on observe que, lorsque la température décroît, des maxima d'intensité se manifestent de plus en plus nettement, mais l'intensité globale, déduite de mesures microphotométriques, intégrée sur toute la bande, ne varie pas sensiblement (fig. 9).

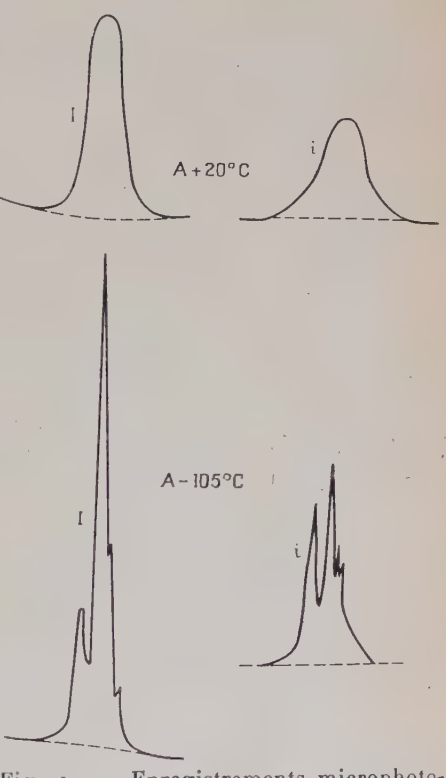



Fig. 9. — Enregistrements microphotométriques des spectres I et *i* de $SiF_6$ Zn, $6H_2O$.

Les raies ne se classent pas facilement d'après leur type de symétrie. En particulier, la raie de fréquence 3492 cm$^{-1}$ possède un tenseur dans lequel la valeur du coefficient $\varepsilon_{XY}$ décroît lorsque l'on passe du cas où l'axe ternaire est parallèle à la direction de diffusion de la lumière au cas où cet axe est perpendiculaire au plan de diffusion. Or, si nous admettons que ce résultat est dû à la superposition de deux raies ($A_g + B_g$), de même fréquence, nous aurions un nombre de raies supérieur à celui que l'on prévoit théoriquement. Nous pensons donc que cette raie est de type $A_g$, mais que sa polarisation est anormale (cf. chlorure de strontium).

Nous avons attribué le doublet 3 456 ($E_g$)-3 492 ($A_g$) à la vibratio symétrique $n_1$ et le doublet 3 515 ($A_g$)-3 519 ($E_g$) à la vibration anti symétrique $n_3$ puisque cette dernière se trouve avoir, en général, un fréquence plus élevée que $n_1$.

La fréquence de déformation $n_2$ n'apparaît pas dans le spectre.

***Interprétation des résultats.*** — Hypothèses sur l'orientation de molécules d'eau. — On ne peut guère admettre d'attraction entre le molécules d'eau appartenant à des colonnes parallèles car les atome d'hydrogène se feraient face.

Nous avons considéré différentes hypothèses : il suffit d'orienter l'un des molécules, les autres s'en déduisant par symétrie. En orientant le molécules de façon que leurs plans soient tous normaux à l'axe OZ ou que leurs bissectrices intérieures soient toutes parallèles à OZ, on n'obtient pas de bon accord, comme on devait s'y attendre.

*Nous avons donc supposé que les molécules d'eau avaient leu bissectrice intérieure* $\overrightarrow{Ou}$ *dirigée suivant le prolongement de diagonales* Or, Os, Ot *de l'octaèdre* $ZnO_6$.

Comme le plan de la molécule d'eau peut occuper différentes posi- tions autour de l'axe $\overrightarrow{Ou}$, cela conduit à trois hypothèses :

*La première* impose à la molécule d'eau une position telle qu'un de atomes d'hydrogène est attiré par l'atome de fluor le plus proche ($O - F = 3{,}42$ Å), l'angle $\widehat{HOH} = 105°43'$ dans ces conditions.

Les deux hypothèses suivantes supposent que la position de l'eau ne dépend pas des octaèdres environnants et que l'angle $\widehat{HOH}$ est éga à 105°.

*Dans la deuxième hypothèse*, le plan des deux molécules d'eau dont la bissectrice coïncide avec la diagonale Or, est le plan $t = $ (ou $s = 0$, ce qui constitue une hypothèse équivalente) et les plans de autres molécules s'en déduisent par rotation autour de l'axe ternaire.

*Dans la troisième hypothèse*, les plans des molécules d'eau contien- nent tous l'axe ternaire OZ du cristal.

Les cosinus directeurs des bissectrices de $\widehat{HOH}$ sont donnés dans le tableau suivant dans ces trois hypothèses.

| | cos $u$X | cos $u$Y | cos $u$Z | cos $v$X | cos $v$Y | cos $v$Z | cos $w$X | cos $w$Y | cos $w$Z |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hyp. I | 0,815 | 0 | 0,577 | 0,049 | 0,995 | − 0,069 | − 0,576 | 0,085 | 0,813 |
| » II | 0,815 | 0 | 0,577 | − 0,408 | 0,707 | 0,577 | − 0,408 | − 0,707 | 0,577 |
| » III | 0,815 | 0 | 0,577 | 0,577 | 0 | − 0,815 | 0 | 1 | 0 |

B) Discussion. — Nous avons cherché à déterminer quelle est, parmi ces différentes hypothèses, celle qui conduit à des résultats les plus compatibles avec l'expérience.

L'angle $\widehat{HOH}$ étant pris, dans toutes les hypothèses, de l'ordre de 105°, et suivant que $a$ et $b$ sont de même signe ou de signe différent, il faut prendre :

(1) $\varepsilon_{uu} = 0{,}43$ ; $\varepsilon_{vv} = 0{,}62$ ; $\varepsilon_{ww} = 0{,}19$ ; $\varepsilon_{uv} = 0{,}32$.
(2) $\varepsilon_{uu} = 0{,}34$ ; $\varepsilon_{vv} = 0{,}70$ ; $\varepsilon_{ww} = -0{,}19$ ; $\varepsilon_{vu} = 0{,}69$.

Tableau VI

| Résultats théoriques | | | | | | Résultats expérimentaux | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hypothèses | | | I | II | III | Fréquences en cm$^{-1}$ | |
| $n_1$ | A | $I_{XX}$ | 2,11 | 1,19 | 1,06 | 3 492 | moyen |
| | | $I_{ZZ}$ | 0,66 | 1,54 | 2,75 | | faible |
| | E | $I_{XY}$ | 0,098 | 0,078 | 0,106 | 3 456 | faible |
| | | $I_{ZX}$ | 0 096 | 0,144 | 0,036 | | faible |
| $n_3$ | A | $I_{XX}$ | 0 | 0,025 | 0,205 | 3 515 | 0 ou faible |
| | | $I_{ZZ}$ | 0 | 0,410 | 0,818 | | très fort |
| | E | $I_{XY}$ | 0,312 | 0,134 | 0,101 | 3 519 | faible |
| | | $I_{ZX}$ | 1,52 | 0,025 | 0,102 | | faible |

Le tableau VI donne les résultats des calculs pour les différentes hypothèses. Il montre que la troisième hypothèse est la plus compatible avec l'expérience. L'accord n'est pas meilleur que l'on prenne $a$ et $b$ de même signe ou de signe contraire.

| | $n_1$ | | $n_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $I_{XX}$ | $I_{ZZ}$ | $I_{XX}$ | $I_{ZZ}$ | |
| $\alpha = 0°$ | 1,06 | 2,75 | 0,205 | 0,818 | $\simeq$ 3e hypothèse |
| $\alpha = 10°$ | 1,09 | 2,65 | | | |
| $\alpha = 45°$ | 1,53 | 1,51 | 0,102 | 0,409 | |
| $\alpha = 90°$ | 2,11 | 0,65 | 0 | 0 | $\simeq$ 1re hypothèse |

Nous avons pensé que le plan des molécules d'eau pouvait tourner d'un angle $\alpha$ autour de l'axe $Ou$, par suite de l'action due au fluor le plus

proche. Quand $\alpha$ varie de 0° à 90°, on passe de la troisième hypothèse à la première ; mais il semble impossible de trouver une valeur de $\alpha$ pour laquelle théorie et expérience s'accordent parfaitement, comme on peut le voir d'après le tableau précédent.

On voit que la troisième hypothèse correspond à la seule orientation pour laquelle on puisse trouver un coefficient $I_{ZZ}$ important pour une vibration $n_3$.

Cette hypothèse s'accorde, de plus, après l'orientation des clivages. Nous avons vu, en effet, que le plan de clivage de $SiF_6Zn, 6H_2O$ était le plan $(1\bar{1}0)$. Ce plan, parallèle à l'axe ternaire $\vec{c}$, laisse intacte une colonne d'octaèdres $(SiF_6)$ et $(ZnO_6)$.

## CHAPITRE IV

### Spectre Raman de quelques cristaux oxygénés.

#### Perchlorates de magnésium, de zinc et de cadmium hexahydratés.

***Structure.*** — L'étude aux rayons X de la structure des cristaux de perchlorates a conduit West (60) à attribuer au sel de magnésium le

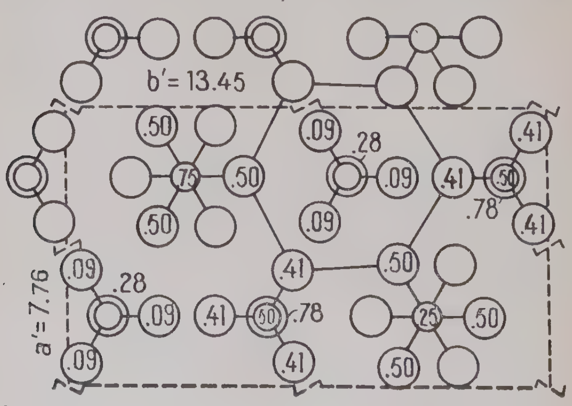



Fig. 10. — Maille orthorhombique de $(ClO_4)_2Mg$, $6H_2O$.

groupe $C^7_{2v}$ (P*nm*) ; au sel de zinc, le système hexagonal sans préciser de groupe ; au sel de cadmium le groupe $C^1_{3v}$ (P3*m*1). Le sel de magnésium est d'ailleurs faiblement biaxe et pseudo-hexagonal.

La méthode de Bergmann nous a permis de reconnaître la forte piézoélectricité des sels de magnésium et de zinc lorsqu'on les comprime

suivant l'axe principal ; mais nous n'avons pas pu mettre en évidence la piézoélectricité du sel de cadmium. On ne pouvait donc hésiter qu'entre les groupes $C_{6v}$ ou $C_6$ pour les cristaux de perchlorate de zinc. Des diagrammes de Laue, que nous devons à l'obligeance de M. H. Curien, ont montré que la symétrie est $C_{6v}$.

La structure comprend des tétraèdres $ClO_4$ et des octaèdres $Me(H_2O)_6$, Me étant un des métaux suivants : Mg, Zn ou Cd. Comme on le voit sur la figure 10, trois atomes d'oxygène de l'eau et trois autres de $ClO_4$ se disposent en hexagone irrégulier, dont l'atome de chlore occupe le centre. La distance séparant une molécule d'eau de deux atomes d'oxygène de $ClO_4$ est égale à 2,98 Å dans $(ClO_4)_2Mg, 6H_2O$.

Il est vraisemblable que les atomes d'hydrogène de chaque molécule d'eau sont situés sur les côtés de l'hexagone, l'angle $\widehat{HOH}$ étant égal à 125° environ.

***Dénombrement et classification des oscillations fondamentales.*** — Compte tenu de la symétrie propre des molécules d'eau dans le cristal et de leur nombre Z dans la maille, chacune des vibrations fondamentales $n_1$, $n_2$ et $n_3$ donne, en théorie par couplage, le nombre suivant des oscillations actives en diffusion.

1) *Perchlorate de magnésium :* $Z = 2$. — Il y a deux familles de molécules d'eau ($O_I$ et $O_{II}$) de symétrie $C_s$ et deux familles ($O_{III}$ et $O_{IV}$) de symétrie $C_1$. On peut prévoir que les vibrations $n_1$ et $n_2$ donneront 4 raies de type $A_1$, 2 de type $A_2$, 2 de type $B_1$ et 4 de type $B_2$ et la vibration $n_3$ donnera 2 raies de type $A_1$, 4 de type $A_2$, 4 de type $B_1$ et 2 de type $B_2$.

Ce grand nombre de raies expliquerait que l'on trouve des bandes larges, les différences de fréquences dues au couplage étant faibles.

Nous verrons que pratiquement le perchlorate de magnésium se comporte comme le sel de zinc, c'est-à-dire comme un cristal uniaxe.

2) *Perchlorate de zinc :* $Z = 2$. — En supposant qu'il n'y a qu'une seule famille de molécules d'eau, de symétrie $C_1$, on peut prévoir que chacune des vibrations $n_1$, $n_2$ et $n_3$ donnera une raie de type $A_1$, une raie de type $E^+$ et une raie de type $E^-$.

3) *Perchlorate de cadmium :* $Z = 1$. — En supposant, de même, qu'il n'y a qu'une famille de molécules d'eau de symétrie $C_1$, chacune des vibrations fondamentales $n_1$, $n_2$ et $n_3$ donnera une raie de type A et une raie de type E actives en diffusion.

***Étude expérimentale.*** — Presque tous les cristaux de perchlorate de magnésium étaient maclés. Les cristaux de perchlorate de zinc, ainsi que ceux de cadmium, se clivent très facilement.

Enfin, tous les perchlorates étant très hygroscopiques ; nous avons dû

employer des précautions spéciales pour tailler, puis étudier les cristaux.

Nous avons étudié à la température ordinaire le spectre Raman de ces trois composés ; OZ désigne l'axe principal (la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques dans le cas du sel de magnésium).

Nous avons étudié également le spectre Raman du perchlorate de magnésium à la température de — 105° C, puis de — 140° C.

Il nous a été impossible d'étudier le perchlorate de zinc à basse température. D'une part, les cristaux se clivaient presque toujours en cours de refroidissement, quoique celui-ci fût très lent (4 ou 5 heures). D'autre part, en raison précisément de cette lenteur, le cristal, qui n'était pas immergé dans un liquide, était maintenu dans l'air ambiant chargé d'humidité et tombait en déliquescence.

Étude a température ordinaire. — Les résultats du tableau VII conduisent aux conclusions suivantes :

Tableau VII

| Perchlorate de lithium | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Dn ($cm^{-1}$) | 1 632 | 3 522 | 3 547 | 3 574 |
| | Type | E+ | E+ | A | E+ |

| | Dn ($cm^{-1}$) | $I_{XX}$ | $I_{YY}$ | $I_{ZZ}$ | $I_{ZY}$ | $I_{ZX}$ | $I_{XY}$ | Type uniaxe | Type biaxe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Perchlorate de magnésium | 1 632 | 28 | 25 | 0 | 9,5 | 5 | — | A + E− | $A_1+B_1+B_2$ |
| | 1 638 | — | — | — | — | — | 35 | E+ | $A_2$ |
| | 3 522 | — | — | — | — | — | 40 | E+ | $A_2$ |
| | 3 532 | 105 | 128 | 89 | 10 | 10 | — | A + E− | $A_1+B_1+B_2$ |
| | 3 570 | — | — | — | — | — | f | E+ | $A_2$ |
| Perchlorate de zinc | 1 622 | — | — | f | — | — | f | A + E+ | |
| | 3 500 | — | — | — | — | — | mf | E+ | |
| | 3 525 | $= I_{ZZ}$ | — | $= I_{XX}$ | — | — | — | A | |
| | 3 515 | — | — | — | — | — | mf | E+ | |
| Perchlorate de cadmium | 3 486 | $< I_{ZZ}$ | — | $> I_{XX}$ | — | — | $> I_{ZX}$ | A + E | |

Les spectres des sels de magnésium et de zinc ne révèlent pas de différence de symétrie entre les cristaux ; en ce qui concerne la diffu-

sion de la lumière visible, tout se passe comme si les deux cristaux étaient hexagonaux. Mais ce qui précède est rendu incertain par la largeur considérable des raies, qui peut rendre imperceptibles des séparations de fréquences.

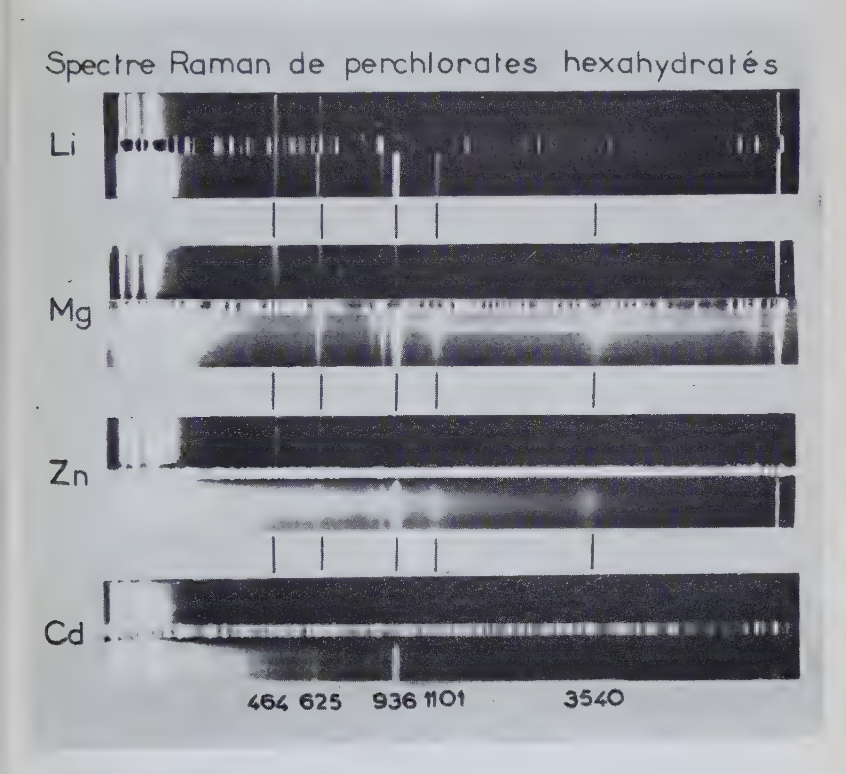



Fig. 11.

La figure 11 montre les spectres obtenus. On peut remarquer que la largeur des raies, qui distingue les spectres étudiés de ceux du perchlorate de lithium, $ClO_4Li$, $3\,H_2O$ (14), est en relation avec la double charge des cations $Mg^{++}$, $Zn^{++}$, $Cd^{++}$. Elle croît avec le rayon $r$ du cation ; elle est de l'ordre de 35 $cm^{-1}$ pour Mg ($r = 0{,}65$ Å), de 50 $cm^{-1}$ pour Zn ($r = 0{,}74$ Å) et de 60 $cm^{-1}$ pour Cd ($r = 0{,}97$ Å) donnant alors l'aspect de bandes floues tandis que la fréquence moyenne diminue. Le même effet s'observe sur les bandes de diffusion de l'ion $ClO_4^-$ (53) que nous n'examinerons pas ici.

ÉTUDE A BASSE TEMPÉRATURE. — On constate que, même à — 140° C, les raies sont encore larges (15 $cm^{-1}$ environ). Nous avons pu distinguer pour le perchlorate de magnésium les raies :

1 636 (A) ; 1 649 ($E^+$) ; 3 527 ($E^+$) ; 3 554 (A + $E^-$) ; 3 566 ($E^+$).

***Interprétation des spectres***. — Nous avons cherché à vérifier l'hypothèse que nous avons exposée plus haut sur l'orientation des molécules d'eau dans le perchlorate de magnésium.

Suivant la méthode habituelle (chapitre II), nous avons calculé les carrés des coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivés, dans cette hypothèse, et comparé les résultats obtenus avec l'expérience. Théorie et expérience s'accordent bien.

Les raies de fréquences 3 522-3 532 $cm^{-1}$ doivent être attribuées aux vibrations de valence $n_1$ de l'eau, la raie 3 570 $cm^{-1}$ à la vibration de valence $n_3$ et les raies 1 632-1 638 $cm^{-1}$ à la vibration de déformation $n_2$ de l'eau.

Ces attributions sont tout à fait analogues à celles qui ont été faites dans l'étude du perchlorate de lithium trihydraté (14). Elles correspondent à l'attribution faite généralement à $n_3$ de la fréquence la plus élevée.

Etant donnée la grande similitude que l'on constate entre les spectres des quatre perchlorates hydratés (Li, Mg, Zn, Cd) et compte tenu des résultats ci-dessus, on peut conclure que la position des molécules d'eau dans ces cristaux est sensiblement la même à savoir : les liaisons OH de la molécule d'eau sont dirigées vers les atomes d'oxygène de $ClO_4$ les plus proches, l'angle $\widehat{HOH}$ de la molécule d'eau étant de l'ordre de 125°.

## Sulfate de lithium monohydraté.

***Structure***. — En 1934, Ziegler avait déterminé la structure du sulfate de lithium monohydraté au moyen des rayons X et montré que ce cristal monoclinique appartient au groupe de symétrie $C_2^2$ ($P2_1$) (62). En 1954, Larson et Helmholz (31) ont trouvé une structure analogue.

La maille contient deux molécules. Tous les atomes sont en position générale.

***Étude expérimentale***. — A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE. — L'étude du spectre Raman d'un monocristal a été faite par Mme Vassas-Dubuisson (50) qui désigne par 1, 2 et 3 les axes X, Y et Z de nos notations. Le tableau VIII donne les résultats obtenus par cet auteur.

Par couplage entre les deux molécules de la maille, les vibrations fondamentales $n_1$, $n_2$ et $n_3$ devraient donner chacune une raie de type A et une raie de type B.

Mme Vassas-Dubuisson attribue la fréquence 1 610 $cm^{-1}$ aux vibra-

tions de déformation $n_2$, les fréquences 3 442 3 459 cm$^{-1}$ à la vibration $n_1$ et la fréquence 3 535 cm$^{-1}$ à la vibration $n_3$. Dans ces conditions, la raie 3 620 cm$^{-1}$ est surnuméraire. Mme Vassas pense que cette bande est formée en partie par la fréquence 3 450 cm$^{-1}$ excitée par la raie du mercure 4 078 Å mais non en totalité, car elle est trop intense.

A BASSE TEMPÉRATURE. — Comme les raies de l'eau, dans ce cristal, sont larges (de l'ordre de 30 cm$^{-1}$) à la température ordinaire, nous avons étudié les spectres Raman de $SO_4Li_2$, $H_2O$ à la température de

TABLEAU VIII

| A + 20° C | | A — 120° C | | |
|---|---|---|---|---|
| Dn (cm$^{-1}$) | Type | Dn (cm$^{-1}$) | Type | Intensité |
| 1 610 | A + B | 1 605 | B | $I_{YZ} > I_{XY}$ |
| 3 442 | A | 3 416 | A | $I_{ZZ} > I_{YY} > I_{XX} > I_{ZX}$ ; $I_{ZX} \simeq 0$ |
| 3 459 | B | 3 463 | B | $I_{YZ} > I_{XY}$ ; $I_{XY} \simeq 0$ |
| 3 535 | A + B | 3 504 | A | $I_{XX} > I_{ZZ} \simeq I_{YY} \simeq I_{ZX}$ |
| 3 620 | A + B | | | |

OY désigne l'axe binaire.

— 120° C. Nous avons observé cinq raies nettes et fines. Le tableau VIII donne les résultats de nos expériences (57). On constate que l'abaissement de la température produit une diminution de la fréquence des raies.

D'autre part, nous avons remarqué des anomalies dans la polarisation de certaines raies : la raie de fréquence 3 416 cm$^{-1}$ et de type A possède un tenseur d'intensité où figure le carré du coefficient $\varepsilon_{XY}$. Nous avons déjà signalé une anomalie de ce genre pour le chlorure de strontium et le fluosilicate de zinc hexahydratés.

La raie de fréquence 3 463 cm$^{-1}$ et de type B possède un tenseur dans lequel le carré du coefficient $\varepsilon_{YZ}$ est plus fort dans les cas où l'axe binaire est parallèle à la direction d'éclairement du cristal (cas 4 et 6) (36) que dans le cas où cet axe est perpendiculaire au plan de diffusion (cas 3).

L'attribution des raies observées aux vibrations fondamentales $n_1$ et $n_3$ soulève plus de difficulté que dans l'étude à + 20° C. En effet, comme nous trouvons deux raies de type A et une raie de type B, rien ne permet de savoir *a priori* si l'on peut attribuer à une même vibration le couple de fréquence 3 416 cm$^{-1}$ (A)-3 463 cm$^{-1}$ (B) ou le

couple 3 463 cm⁻¹ (B)-3 504 cm⁻¹ (A). Mais dans les deux cas, on voit que les séparations de fréquences sont importantes, ce qui s'explique peut-être par la contraction thermique du cristal (47). Les deux molécules d'eau se rapprocheraient dans la maille, ce qui pourrait renforcer le couplage et augmenter la séparation de fréquences.

***Étude de l'orientation des molécules d'eau.*** — La détermination de la position des atomes d'hydrogène dans $SO_4Li_2$, $H_2O$, à la température ordinaire, a fait l'objet de nombreux travaux, en utilisant des méthodes très variées : diffraction des rayons X (31), résonance magnétique nucléaire (42) et (48), absorption infra-rouge (17) et effet Raman (50).

Nous avons calculé les cosinus directeurs des bissectrices de $\widehat{HOH}$ puis calculé les composantes des tenseurs d'intensité, dans les différentes hypothèses émises par les auteurs (17) (48) et (50) (fig. 12).

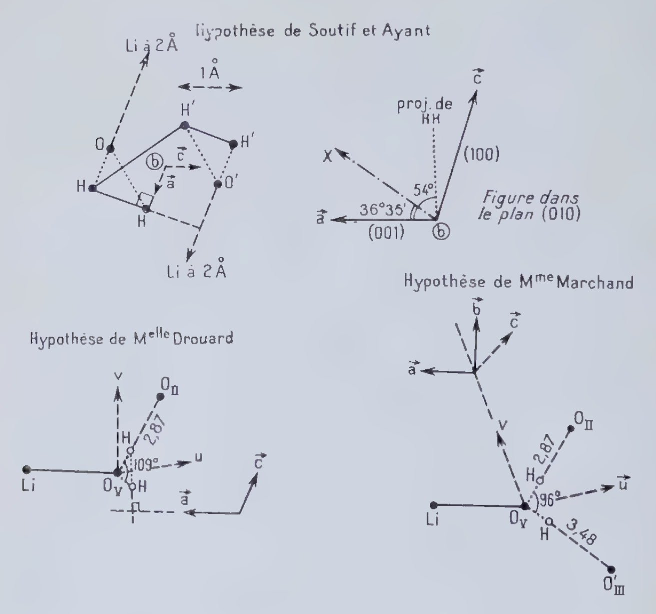



Fig. 12. — Différentes orientations de la molécule d'eau dans $SO_4Li_2$, $H_2O$.

L'identification des calculs théoriques avec nos valeurs expérimentales obtenues à — 120° C montre que nous n'avons jamais pu concilier théorie et expérience de façon acceptable.

Etant données les différences importantes que l'on constate lorsque l'on fait varier la température, il est possible que la molécule d'eau

n'occupe pas la même position à + 20° C et à — 120° C, ce qui expliquerait notre impuissance à vérifier les hypothèses ci-dessus.

Nous avons alors été amenés à supposer, comme le faisaient déjà Ziegler, Larson et Helmholz et Mlle Drouard, qu'un atome d'hydrogène est attiré par l'atome d'oxygène $O_{II}$ de $SO_4$ qui est le plus proche de l'atome d'oxygène $O_V$ de l'eau ($O_V - O_{II} = 2{,}87$ Å) (1). De plus, nous avons admis que l'autre liaison OH est dirigée vers un atome d'oxygène $O'_{III}$ situé beaucoup plus loin ($O_V - O'_{III} = 3{,}48$ Å). L'angle $\widehat{HOH}$ est ainsi égal à 96° environ.

Comme les longueurs des deux liaisons OH sont assez différentes, il est possible que les deux hydroxyles ne jouent pas le même rôle et qu'ils se comportent comme deux oscillateurs indépendants.

Dans le premier cas, nous avons utilisé les valeurs de $\varepsilon_{uu}$, $\varepsilon_{vv}$, $\varepsilon_{ww}$, $\varepsilon_{uv}$ calculées pour $\widehat{HOH} = 96°$.

Dans le deuxième cas, nous avons utilisé les valeurs $a = 0{,}43$ et $b = 0{,}1$ (cf. chap. II). On trouve alors un meilleur accord entre théorie et expérience que dans le premier cas (tableau IX).

TABLEAU IX

| Sulfate de lithium monohydraté (notre hypothèse) | A | | | | B | | Attributions |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I_{XX}$ | $I_{YY}$ | $I_{ZZ}$ | $I_{ZX}$ | $I_{YZ}$ | $I_{XY}$ | |
| Pour la molécule entière | 23<br>8,5 | 13<br>5,0 | 15<br>0,4 | 0,7<br>10 | 2.7<br>2,8 | 0,1<br>4 4 | $n_1$<br>$n_3$ |
| Avec les 2 OH indépendants | 2,3<br>11.6 | 6,7<br>1,2 | 5,0<br>3,3 | 0,6<br>2,0 | 1,9<br>0,1 | 0 8<br>0,2 | $O_{II}O_V$<br>$O_VO'_{III}$ |

Cet accord subsisterait d'ailleurs avec des orientations légèrement différentes des liaisons OH considérées, ce qui pourrait modifier de quelques degrés l'angle $\widehat{HOH}$.

*Le tableau précédent montre que la raie 3 463 cm$^{-1}$* (B) *doit être associée à la raie 3 416 cm$^{-1}$* (A) comme provenant d'une même vibration $n_1$. Mme Vassas-Dubuisson avait également associé la raie 3 459 cm$^{-1}$ (B) à la raie 3 443 cm$^{-1}$ (A).

(1) Nous utilisons les notations de Ziegler.

Remarquons d'autre part que, à la plus haute fréquence voisine de celle d'une molécule d'eau à l'état de vapeur, correspondent les vibrations d'un hydroxyle sans doute peu perturbé, les atomes environnants étant assez éloignés.

*On passe de l'orientation de la molécule d'eau* trouvée par Mlle Drouard (17) (à température ordinaire) à celle que nous proposons (à basse température) en faisant simplement tourner la molécule d'eau autour de la liaison $O_V - H - O_{II}$ ; ceci semble possible, puisque Bernal et Mlle Megaw (4), trouvant petites les différences d'énergie calculées pour divers arrangements de la molécule d'eau, pensent que celle-ci est libre de tourner autour de sa liaison avec le lithium.

*Dans notre hypothèse*, l'angle que fait la bissectrice extérieure de la molécule d'eau avec l'axe $\vec{b}$ de la maille est de l'ordre de 54°, valeur peu différente de celle de 46° trouvée par Soutif et Ayant (48).

Remarquons de plus que l'ordre de grandeur relatif des carrés des coefficients des tenseurs, quand on considère les deux OH indépendants, est le même que celui que nous avons trouvé en déterminant l'angle $\varphi$ dans l'hypothèse de Soutif et de Mme Vassas. Nous trouvions l'angle $\varphi = -22°$, $\varphi$ étant l'angle de O$u$ avec la droite O — Li ($\cos\varphi = 0{,}927$). Nous trouvons maintenant $\cos uX = -0{,}922$, ce qui correspond à un angle de O$u$ avec Li — O égal à — 22°47′. La bissectrice de $\widehat{HOH}$ a donc la même orientation dans l'hypothèse de Soutif que dans la nôtre : ces deux hypothèses sont donc compatibles.

Les résultats expérimentaux trouvés par Mme Vassas-Dubuisson permettent d'attribuer le doublet 3 442-3 459 cm$^{-1}$ à la liaison $O_V — O_{II}$, lorsque l'on suppose les deux hydroxyles indépendants.

Par contre, l'autre atome hydrogène ne semble pas être situé dans la direction que trouve Mlle Drouard. La présence de raies Raman larges et floues rend difficile une interprétation et témoigne d'une perturbation importante dans les vibrations.

*Si les considérations précédentes* viennent confirmer notre hypothèse, il faut reconnaître que la présence d'une raie de fréquence 1 605 cm$^{-1}$ tendrait à prouver qu'il existe des vibrations de déformation de la molécule d'eau, donc que les deux OH ne sont pas complètement indépendants. A — 120° C, la raie 1 605 cm$^{-1}$ est toujours très faible et d'intensité nettement inférieure à celle de 3 463 cm$^{-1}$, cependant, qu'à + 20° C la raie 1 610 cm$^{-1}$ a une intensité du même ordre que celle de la raie 3 459 cm$^{-1}$.

Nous sommes amenés à conclure, comme le faisait déjà Mme Vassas-Dubuisson, que l'on ne peut sans doute pas utiliser les tenseurs dérivés des polarisabilités sous leur forme simple, la molécule d'eau n'ayant pas gardé la symétrie $C_{2v}$.

## Acide oxalique dihydraté.

***Structure.*** — Le groupe de symétrie auquel appartient l'acide oxalique est le groupe $C_{2h}^5$ ; la maille élémentaire contient deux molécules de symétrie propre $C_i$.

La molécule d'acide est presque plane. La position de la double liaison C = O du groupement acide a été définitivement déterminée par Mlle Bardet et Mme Couture-Mathieu (2). Leur étude du spectre Raman d'un monocristal a permis de confirmer la structure proposée par Brill (7) et de localiser avec certitude la double liaison dans la position $CO_{II}$.

On a proposé différentes positions des atomes d'hydrogène dans ce cristal, à la suite de travaux effectués par diverses méthodes.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (Itoh et ses collaborateurs) (27). — La molécule serait dissymétrique : $OH_1 = 1{,}00$ Å ; $OH_2 = 0{,}96$ Å. Les atomes d'hydrogène ne seraient pas situés exactement sur les droites $O_I - O_{III}$, $O_{II} - O_{III}$ et $O'_{II} - O_{III}$ mais en dehors de ces liaisons (cf. fig. 13), l'angle $\widehat{HOH}$ étant égal à 113° (1).

DIFFRACTION DES NEUTRONS (Garett) (23). — La molécule est dissymétrique : $OH_1 = 0{,}968$ Å et $OH_2 = 0{,}945$ Å. Elle admet pour bissectrice intérieure celle de l'angle $\overline{O_{II}O_{III}O'_{II}}$ qui n'est égal qu'à 84°, l'angle $\widehat{HOH}$ étant de l'ordre de 105°.

Alors que les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ne sont pas situés exactement sur les liaisons O — O, l'atome $H_3$ serait situé sur $O_IO_{III}$ assurant une liaison hydrogène entre l'oxygène « acide » et la molécule d'eau.

DIFFRACTION DES RAYONS X (Pringle) (46). — En calculant les facteurs de structure comme l'avait fait Luzzati, Pringle n'a déterminé que les coordonnées des atomes d'hydrogène dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire. Il indique que sa structure s'accorde bien avec les résultats de la résonance nucléaire et il conclut à l'inexistence d'ions oxonium.

EFFET RAMAN (Marignan) (35). — Marignan, admettant la structure de Zachariasen, place les atomes d'hydrogène des molécules d'eau suivant $O_IO_{III}$ et $O_{III}O'_{II}$, tandis que l'hydrogène « acide » est placé sur la

(1) Nous avons indiqué dans une note (52) les résultats de nos calculs dans l'hypothèse Itoh, c'est-à-dire en supposant les hydrogènes sur les liaisons, ce qui est inexact. Nos calculs correspondent plutôt à l'hypothèse Garett.

droite $O_{II} — O_{III}$. L'angle $\widehat{HOH}$ est ainsi égal à 109°. Ce serait donc un hydrogène de la molécule d'eau qui assurerait une liaison hydrogène suivant la courte distance $O_{III} — O_{I}$.

Presque tous les auteurs s'accordent, d'autre part, pour admettre une liaison hydrogène courte entre l'oxygène de la fonction acide et l'oxygène de la molécule d'eau.

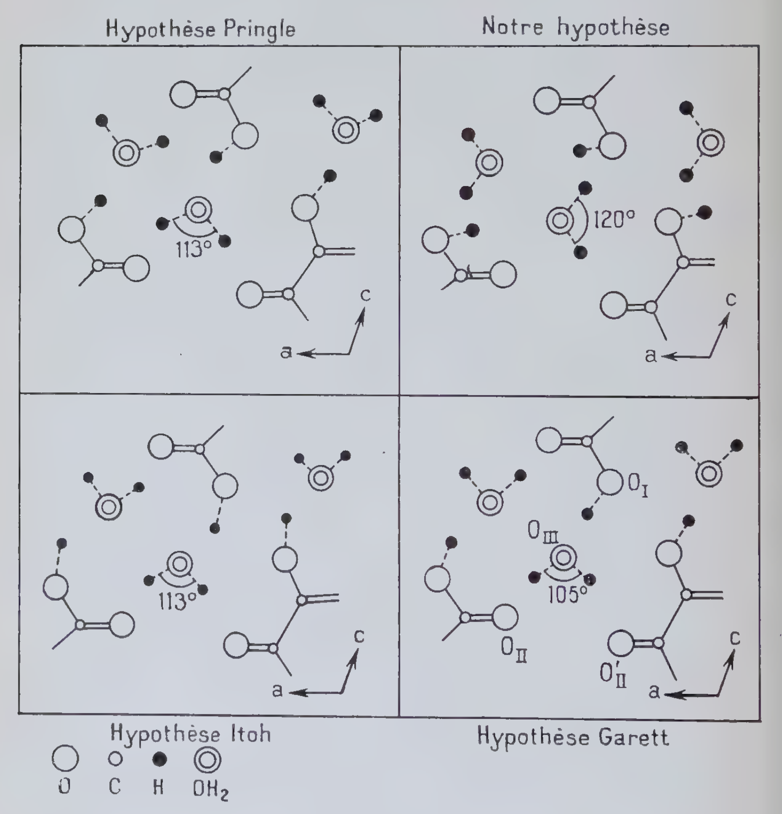



Fig. 13. — Différentes orientations de la molécule d'eau dans l'acide oxalique dihydraté d'après les différents auteurs.

***Étude expérimentale.*** — Nous avons complété le travail de Marignan (35) en étudiant le spectre Raman de l'acide oxalique sur un monocristal taillé dans lequel OZ désigne l'axe binaire et OX, un axe parallèle à l'arête $\vec{a}$ du cristal.

Par couplage entre les deux molécules de la maille, chacune des vibrations $n_1$, $n_2$ et $n_3$ doit donner une raie de type $A_g$ et une raie

de type $B_g$. Il en est de même pour la vibration de l'hydroxyle de la fonction acide, que nous appellerons $n_4$.

Nous avons observé 5 raies de fréquences distinctes : les résultats sont donnés dans le tableau X.

TABLEAU X

| Acide oxalique | | Calculs dans notre hypothèse | | | Résultats expérimentaux | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n_1$ | $n_3$ | $n_4$ | $n_1$ 3 429-3 440 $cm^{-1}$ | $n_3$ 3 507 $cm^{-1}$ | $n_4$ 3 489 $cm^{-1}$ |
| Ag | $I_{XX}$ | 20 | 0 | 24 | 70 | 0 | 58 |
| | $I_{YY}$ | 63 | 0 | 1,8 | 68 | 0 | 32 |
| | $I_{ZZ}$ | 5 | 0 | 2,9 | 27 | 0 | 18 |
| | $I_{XY}$ | 0 | 0 | 0,2 | 14 | 0 | 0 |
| Bg | $I_{ZY}$ | 2 | 0 | 0.02 | 8 | 0 | 0 |
| | $I_{ZX}$ | 0 | 12 | 1,6 | 7 | 16 | 7 |

***Interprétation des spectres Raman.*** — CALCUL DES COEFFICIENTS DES TENSEURS. — Pour les trois vibrations de l'eau $n_1$, $n_2$ et $n_3$ et pour celle du groupe OH acide ($n_4$), en utilisant la méthode générale exposée au chapitre II, nous avons calculé les cosinus directeurs des bissectrices de $\widehat{HOH}$, puis les composantes des tenseurs d'intensité. Nous avons toujours supposé dans ces calculs que $a$ et $b$ étaient de même signe (voir chapitre II). Les calculs ont été effectués dans les hypothèses de Itoh, Garett et Pringle.

Marignan étant parti d'un tenseur erroné pour la molécule d'eau et d'un emplacement inexact pour la liaison $C=O$, nous avons donc conservé l'orientation de la molécule d'eau qu'il propose, mais modifié son hypothèse en ce qui concerne la position de l'hydrogène « acide ».

Comme cet hydrogène ne peut être dirigé vers l'atome d'oxygène de la molécule d'eau $O'_{III}$, celle-ci présentant sa partie positive, il est nécessairement dirigé dans la direction opposée, c'est-à-dire vers $O''_{III}$. L'angle $\widehat{COH}$ du groupement acide est alors égal à 82°.

COMPARAISON AVEC L'EXPÉRIENCE. — L'accord n'est bon pour aucune des trois premières hypothèses ; la moins mauvaise est celle de Pringle, en admettant que l'angle de la molécule d'eau est de 114°, valeur très voisine de celle de Itoh.

On voit sur la figure 13 que ces deux hypothèses sont d'ailleurs très analogues quant à l'orientation de la molécule d'eau, mais diffèrent en ce qui concerne celle de la liaison OH « acide ».

L'hypothèse de Marignan modifiée au contraire s'accorde nettement mieux avec l'expérience.

Dans l'hypothèse de Pringle, comme dans cette dernière, on peut attribuer la vibration symétrique $n_1$ de l'eau à l'ensemble 3 429 ($A_g$)-3 440 ($B_g$) $cm^{-1}$, la vibration antisymétrique $n_3$ à la raie 3 507 $cm^{-1}$ ($B_g$). Ceci s'accorde avec l'attribution généralement faite à $n_3$ de la fréquence la plus élevée. On peut attribuer le doublet 3 489 ($A_g + B_g$) $cm^{-1}$ à la vibration $n_4$ de l'OH acide. Comme, dans notre hypothèse, cet hydroxyle ne forme pas de liaison hydrogène avec l'oxygène de la molécule d'eau, il est très vraisemblable que le couplage dans le cristal ne donne pas lieu à une différence de fréquence appréciable. Au contraire, un des hydroxyles de $H_2O$ forme une liaison hydrogène avec l'oxygène du groupement acide, rendant la molécule très dissymétrique. Le couplage peut donner lieu à une différence de fréquence appréciable (11 $cm^{-1}$). Cette remarque est en faveur de la structure proposée. Enfin, le doublet 1 635 $cm^{-1}$ ($A_g + B_g$) est attribuable à la vibration $n_2$ de l'eau pour laquelle seule la raie de type $A_g$ a des coefficients importants.

Remarquons que, malgré la présence d'une forte liaison hydrogène, on n'observe cependant que des raies assez fines. Lord et Merrifield (32) ont observé dans le spectre infra-rouge de l'acide oxalique deux bandes : l'une vers 3 460 $cm^{-1}$ correspondant aux liaisons longues, l'autre vers 1 900 $cm^{-1}$ correspondant à la liaison courte, que nous n'avons pas observée en diffusion.

De ces faits, Magat (34) tire la conclusion que la présence d'une fréquence aussi basse que 1 900 $cm^{-1}$ est en accord avec l'hypothèse que l'hydroxyle se trouve sur la droite O — O, assez près de la position médiane, mais toujours lié à la molécule d'acide par l'oxygène du groupement acide.

En conclusion des résultats tirés des spectres de diffusion, nous aboutissons à une hypothèse nettement différente de celle des autres auteurs.

Il semble cependant plus logique d'admettre avec Itoh, Garett et Pringle une structure dans laquelle l'hydrogène de l'OH acide assure une liaison avec l'atome d'oxygène de $H_2O$.

On peut remarquer toutefois que les avis sont partagés quant à la position précise de l'atome d'hydrogène sur la liaison $H_2O_{III}$ — $O_I$ ou en dehors de celle-ci. Garett et Magat pensent que l'hydrogène est sur la liaison O — O alors qu'Itoh, Pringle et nous-mêmes plaçons le proton en dehors de la liaison. L'hypothèse de Pringle est plus proche aussi, sur ce point, de notre hypothèse que de celle d'Itoh.

Ajoutons pour terminer que nos résultats tirés de l'effet Raman nous permettent de rejeter, avec un certain nombre d'autres auteurs, l'idée d'ions oxonium dans la structure de l'acide oxalique dihydraté. Le fait que nous trouvions des fréquences plus voisines de celles de l'eau à l'état de vapeur que celles que l'on trouve dans le spectre infra-rouge de $OH_3^+Cl^-H_3^+Cl^-$ (19) ou dans le spectre de Raman de $OH_3^+ClO_4^-$(41) élimine définitivement cette idée.

Cette conclusion est également celle de Garett qui s'appuie sur ce que les deux hydroxyles sont respectivement égaux à 0,968 et 0,945 Å et que l'angle $\widehat{HOH}$ vaut 105°41′.

## CONCLUSION

L'étude du spectre Raman de 11 cristaux hydratés nous a permis de déduire l'orientation des molécules d'eau dans la maille cristalline connaissant la polarisation des raies observées et des données cristallographiques fournies par la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus dans l'étude du spectre Raman de trois autres cristaux hydratés : chlorure de magnésium à six molécules d'eau, sulfate de béryllium quadrihydraté et bromate de zinc hexahydraté, moins complets, ont été récemment publiés (59).

Nous noterons l'accord qui est apparu entre les résultats de notre travail et ceux de la résonance magnétique nucléaire, quant à la localisation des protons dans *le chlorure double de mercure et de potassium monohydraté*.

Nous insisterons également sur les résultats que nous avons obtenus pour le *fluosilicate de zinc hexahydraté*. Les interprétations des spectres à température ordinaire et à basse température concordent bien. Elles nous ont conduits à une disposition des molécules d'eau dans la maille qui s'accorde avec les clivages observés.

Notons encore que, pour la *série des perchlorates*, nous avons été amenés à conclure à une disposition analogue des atomes d'hydrogène dans la structure de chacun d'eux.

Quoique la structure du *bromure de sodium dihydraté* ne fut pas connue, l'étude du spectre Raman de ce cristal a montré :

*a*) qu'il fallait distinguer deux familles de molécules d'eau dans la maille ;

*b*) qu'il existait une orientation des molécules d'eau compatible avec les intensités des raies diffusées par le cristal.

Une telle conclusion avait été tirée par Galy dans l'étude du *chlorure de baryum dihydraté*. Ayant eu connaissance seulement récemment de la structure de ce corps, nous avons été amenés à modifier et compléter

une partie des résultats de Galy. La position des molécules d'eau que nous proposons s'accorde bien avec la disposition des atomes dans la maille et conserve au cristal sa cohésion.

Enfin, l'étude du spectre du *sulfate de lithium monohydraté* a fait apparaître une extrême mobilité de la molécule d'eau à la température ordinaire. Le spectre de vibration à + 20° C présente en effet des bandes larges et floues alors qu'à — 150° C nous avons pu observer des raies fines dont les caractères de polarisation nous ont permis d'établir l'orientation de la molécule d'eau à cette température.

Si, dans un grand nombre de cas, l'étude du spectre Raman nous a permis de localiser les liaisons OH, nous nous sommes trouvés, pour certains cristaux, soit en désaccord avec les résultats tirés d'autres méthodes, soit dans l'impossibilité de trouver une orientation des molécules d'eau compatible avec les résultats expérimentaux.

Les diverses techniques utilisées dans le cas de l'*acide oxalique dihydraté* conduisent à des structures, parfois en désaccord entre elles, mais toujours en désaccord avec celle qui résulte du spectre Raman.

*Dans le cas du chlorure de strontium ou de calcium hexahydraté*, l'orientation des molécules d'eau tirée des intensités des raies de diffusion est incompatible avec la position des clivages.

Il semble que l'on doive chercher la cause de désaccords de ce genre en partie dans l'abaissement de symétrie de la molécule d'eau engagée dans la maille cristalline. La forme des tenseurs devrait être modifiée pour tenir compte de la dissymétrie des liaisons OH. Il y a toutefois des cas (le gypse en particulier (9)) où cela même est impossible.

Il apparaît que chaque méthode d'étude de la localisation des atomes d'hydrogène dans un cristal a ses avantages et ses inconvénients et que, dans le cas d'un échec de l'effet Raman, il est souvent bon de faire appel à une autre méthode comme la diffraction des neutrons, par exemple.

Nous avons, d'autre part, étudié neuf cristaux en les introduisant dans un montage refroidi par une circulation d'air liquide, et nous avons montré que l'interprétation du spectre Raman obtenu vers — 140° C était souvent possible, alors que tout essai était vain à température ordinaire. L'intérêt présenté par l'utilisation des basses températures est donc évident.

Il semble même, dans certains cas, qu'il serait nécessaire d'étudier le spectre de diffusion au-dessous de la température de l'air liquide, c'est-à-dire à celle de l'hydrogène ou de l'hélium liquide. Certaines bandes ne sont en effet pas encore résolues en raies fines à — 160° C.

A la suite de ce travail, une comparaison des résultats des différents spectres étudiés nous a permis de relier la fréquence des raies Raman à l'angle de la molécule d'eau, à la constante de force correspondant à la liaison OH et même à certaines distances interatomiques.

Ceci rend possible l'étude d'autres cristaux hydratés dont on ne connaît que les fréquences sans aucune indication sur la polarisation des raies. Lorsque la structure est insuffisamment connue, on pourrait dans ce cas obtenir les valeurs des distances eau-anion moyennant certaines hypothèses simples. Cette étude fera l'objet d'une autre publication.

L'étude du spectre Raman d'un certain nombre de cristaux hydratés nous a donc conduit à préciser certaines structures pour lesquelles la diffraction des rayons X n'avait pu donner la position des atomes d'hydrogène.

## BIBLIOGRAPHIE


1. K. R. Andress et C. Carpenter. — *Z. Kristallogr.*, 1934, A **87**, 446.
2. L. Bardet et L. Couture-Mathieu. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1952, **234**, 931.
3. J. D. Bernal et H. R. Fowler. — *J. Chem. Soc. G.-B.*, 1933, **1**, 515.
4. J. D. Bernal et H. D. Megaw. — *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935, A **151**, 384.
5. L. Bouttier. — *Thèse Paris*, 1951.
6. L. Bouttier. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, 1946, **41**, 79.
7. R. Brill, C. Hermann et C. Peters. — *Nature*, 1939, **27**, 677; *Ann. Phys.*, 1942-1943, **42**, 357.
8. J. Cabannes et R. Aynard. — *J. de Phys.*, 1942, **8**, 137.
9. J. Cabannes, L. Couture et J. P. Mathieu. — *J. Chem. Phys*, 1953, **50**, C 89.
10. J. Cabannes et A. Rousset. — *Ann. Phys.*, 1933, **19**, 229.
11. J. Cabannes et J. de Riols. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1934, **198**, 30.
12. J. Chapelle. — *Bull. Soc. fr. Minéralogie*, 1950, **73**, 511.
13. J. Chapelle et A. Galy. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1953, **236**, 1653.
14. L. Couture et J. P. Mathieu. — *Acta Crystallogr.*, 1952, **5**, 571.
15. L. Couture-Mathieu et J. P. Mathieu. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1953, **236**, 1868.
16. P. C. Cross, J. Burnham et P. A. Leighton. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1134.
17. E. Drouard. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **240**, 1700.
18. M. Eppler. — *Z. Kristallogr.*, 1899, **30**, 149.
19. C. C. Ferriso et D. F. Hornig. — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1955. **23**, 1464.
20. A. Galy. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1952, **235**, 1504.
21. A. Galy. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1953, **236**, 284.
22. A. Galy. — *Thèse Nancy*, 1954.
23. B. S. Garett. — *Univ. Arkansas, thèse*, 1954, nº 8371; *Chem. Abstracts*, 1954, 12496 *d*.
24. Z. Hermann. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, 1930, **187**, 231.
25. G. Herzberg. — *Infrared and Raman spectra*, 1945. New York.
26. J. H. Hibben. — *The Raman effect*, 1939, 330, New-York.

27. J. Itoh, R. Kusaka, R. Kiriyama et S. Yabumoto. — *J. Chem. Phys. U. S. A.* 1953, **21**, 1895.
28. J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, R. Kiriyama et H. Ibamoto. — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1952, **20**, 1503.
29. A. T. Jensen. — *Math. Physiske Meddelelser Ac. Copenhague*, 1939-1949, **12**, n° 9, 24.
30. A. T. Jensen. — *Math. Physiske Meddelelser Ac. Copenhague*, 1945-1946, **22**, 1.
31. A. C. Larson et L. Helmholz. — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1954, **22**, 2049.
32. R. C. Lord et R. E. Merrifield. — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1953, **21**, 166.
33. C. H. Mac Gillavry, J. H. de Wilde et J. M. Bijvoet. — *Z. Kristallogr.*, 1938, **100**, 212.
34. M. Magat. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 3, 272.
35. R. Marignan. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 350.
36. J. P. Mathieu. — *Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux*, 1945, Hermann, Paris.
37. J. P. Mathieu. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 79.
38. J. P. Mathieu et L. Couture. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 573.
39. J. P. Mathieu et L. Couture-Mathieu. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 271.
40. J. P. Mathieu et M. Tobailem. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1950, **231**, 127.
41. J. T. Mullhaupt et D. F. Hornig. — *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 1956, **24**, 169.
42. M. Murakami et E. Hirahara. — *Chemic. Abstracts*, 1955, 15309 *b*; *Bull. Fac. Eng. Hiroshima Univ.*, 1955, **4**, 103.
43. P. G. Nayar. — *Proc. Ind. Acad. Sciences*, 1938, **8**, 419.
44. L. Pauling. — *Z. Kristallog.*, 1930, **72**, 490.
45. H. Poulet. — *Thèse. Ann. de Phys.*, 1955, **10**, 908.
46. G. E. Pringle. — *Acta Cristallog.*, 1954, **7**, 716.
47. C. Smith et H. Landon. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1625.
48. M. Soutif et Y. Ayant. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 79.
49. O. Theimer. — *Monatsh. Chemie*, 1950, **81**, 301.
50. C. Vassas-Dubuisson. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 9.
51. A. Weil. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1953, **236**, 2147.
52. A. Weil. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1954, **238**, 576.
53. A. Weil et J. P. Mathieu. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1954, **238**, 2510.
54. A. Weil-Marchand. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **240**, 509.
55. A. Weil-Marchand. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **240**, 2504.
56. A. Weil-Marchand. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **241**, 1456.
57. A. Weil-Marchand. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1956, **242**, 93.
58. A. Weil-Marchand. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1956, **242**, 1791.
59. A. Weil-Marchand. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1957, **244**, 582.
60. C. D. West. — *Z. Kristallog.*, 1935, A **91**, 480.
61. W. A. Wooster. — *Nature*, 1939, **130**, 698.
62. G. E. Ziegler. — *Z. Kristallog.*, 1934, **89**, 456.


---

# TABLE DES MATIÈRES
## DU TOME II

---

*Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1957, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2637, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
*Printed in France.* IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3687. — 2-1958.